This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

JOHN AMORY LOWELL,

(Class of 1815).

This fund is $20,000, and of its income three quarters shall be spent for books and one quarter be added to the principal.

SCIENCE CENTER LIBRARY

DEPOSITED IN
THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY.
BOYLSTON HALL.
11 June 1907.

CHEMISCHES
ZENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

77. JAHRGANG (5. FOLGE. 10. JAHRGANG) 1906. II.

DRITTES QUARTAL. JULI BIS SEPTEMBER.
SEITE 1—1096.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1906.

SCIENCE CENTER LIBRARY

135.61

772
I

Chem. Lab

Systematisches Register.

I. Apparate.

App. zur Messung magnetischer Rotationen u. zur Erzeugung von starkem Na-Licht (Perkin sen.) 1. — Schnellmischmaschine (Mager) 1. — Zerstreuungsapp. u. quantit. absol. Zerstreuung (Schering) 1. — Knallgasbrenner, besonders für Kalklichtlampen (Drägerwerk H. & B. Dräger) 79*. — Sterilisierbare Tropfflasche (Goetze) 81. — Baumé-Spindel mit Milchglasskala (Müller) 81. — Heber (Rebenstorff) 81. — Wasserstoffheber für Explosionsverss. (Rebenstorff) 81. — Thermometer für tiefe Tempp. (Stock u. Nielsen) 189. — Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktröhrchen (Frey) 190. — Schnelldampfentwickler (Reiser) 190. — Automatische Quecksilberluftpumpen u. App. zur Unters. von Gasen (Anderlini) 191. — Automat. Quecksilberluftpumpe mit App. zur Messung tiefer Vakua. Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum. Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen (Ubbelohde) 191. 198. 1545. — Bürettenaufsatz zur Absorpt. von CO_2 etc. (Müller) 194. — Röhren für X-Strahlen (Berlemont) 195. — Schüttelgefäfs (Kempf) 289. — Senkwage mit Centigrammspindel (Rebenstorff) 289. — Stopfenpipette (Rebenstorff) 289. Extraktionskolben (Warren) 289. — Röntgenröhren (Rosenthal) 290. — Statische Methode zur Vergleichung von Gasdichten (Threlfall) 290. — Soxlethapp. (Wilson) 290. — Einrichtung zum Durchlichten von Fll. mit Quecksilberlicht (Schott & Gen.) 378*. — Regulierdüse für Bunsenbrenner (Jaspisstein & Lemberg) 378*. — App. zum Entw. von Gas unter beliebigem Druck (Stroh) 377*. — Absorptionsröhre (Perman) 389. — Extraktionsapp. (Van Leeuwen) 389. — Beckmannapp. für Molekulargewichtsbestst. (McConnell Sanders) 390. — Filterröhren (Penfield u. Bradley) 390. — Bürette mit selbsttätiger Einstellung (Ströhlein & Co.) 390. — Thermoregulator, Temperaturunterbrecher (Villiers) 390. — App. zum Entkeimen von Malzproben (Eckhardt) 391. — Fadenablesung am Blattelektrometer (Kurz) 391. — Thermoskop; Differentialgasthermometer (Schröder) 391. — App. z. Darst. reiner Gase (Moissan) 392. — Gasentw.-App. (Ford) 481; (Schmidt & Co.) 481. — Abdampfschalen mit Notizrand (Müller) 482. — Vereinfachte Abmessung u. Reduktion von Gasen (Rebenstorff) 482. — App. zur Molekulargewichtsbest. (Blackman) 581. — Elektrometer (Paschen) 581. — Vakuummeter (Voege) 581. — Quadrantenelektrometer mit photograph. Registrierung (Elster u. Geitel) 582. — Probierröhrchen (Dougal) 653. — Laboratoriumsausguſs (Göckel) 653. — Hohe Vakua im Exsikkator (Gore) 653. — Siphonpipette (Struthers) 653. — Aräometer (Ackermann u. v. Spindler) 654. — Liebigscher Kaliapp. (Villiers) 654. — Reinigung von Deckgläschen (Röſsler) 655. — Exsikkator zum Trocknen der Gase (Kusnezow) 737. — Abänderung des Maquenneschen Waschapp. (Villiers) 737. — App. zur Extraktion wss. Fll. mit Ä. etc. (Zelmanowitz) 737. — H_2S-Entwicklungsapp. (Browne, Mehling) 738. — Glashähne mit groſsem Durchlaſs (Fischer & Röwer) 841. — Exsikkator (Nalenz) 841. — Probenitrierapp. (Novak) 841.

— Aufsatz für Bakterienfilter (Reiser) 841. — Dest. von Ä. (Swaab) 841. — Röntgenröhre (Bauer) 937*. — Kondensationsapp. (Barnard u. Bishop) 941. — Trennungsapp. für schwere Lagg. (Kaiser) 941. — Spektralbrenner (Riesenfeld u. Wohlers) 941. — Sicherheitskühler (Besson) 993. — Soxhletkühler (Posserini) 993. — Photoelektr. Photometer (Harms) 994. — Explosion eines App. zur Darst. reiner NaOH (Harpf u. Fleissner) 994; (Küster) 994. — Zus. von Dämpfen (Carveth u. Magnusson) 995. — Hitzdraht zur Umwandlung von Stromarbeit in Wärme (Aufhäuser) 1029. — Zeigerelektrometer (Dolezalek) 1029. — Ölpipette (Krčmán) 1029. — Mikroskop (Mikroskopie bei hohen Temperaturen) (Siedentopf) 1029. — Na-Brenner (Zeiss) 1029. — Elektr. Vakuumofen (Arsem) 1098. — Wägeglas (Kerr & Co.) 1098. — Fettextraktionsapp. (Pescheck) 1098. — Vakuum-Filtrier-Trockenapp. (Barth) 1153. — Bohren von Glas (Raikow) 1153. — Rührer (Leiser) 1154. — Gasentwicklungsapp. (Truffi) 1154. — Permanentabmelsvorrichtung (Funke & Co.) 1301. — Löseschale (Raday) 1301. — Beleuchtungsvorrichtung zur Projektion (Reiff) 1301. — Elektr. Ofen (Schwarz) 1301. „Kew"-Temperaturskala u. Wasserstoffskala (Harker) 1302. — Silbertitrationsvoltameter (Kistjakowski) 1302. — Vakuumdestillierapp. f. feste Stoffe (Haehn) 1378. — Automat. Pipette (Stein) 1378. — Hochspannungsbatterie für elektrostat. Messungen (Herweg) 1374. — Projektionsthermometer (Lichtenecker) 1374. — Ringbrenner (Böhme) 1545. — Vorricht. z. schnellen Füllen u. Entleeren v. Pyknometern (Reinhardstöttner) 1545. — Pipettenglas für mkr. Technik (Schürhoff) 1545. — App. zur Darst. u. Filtration der Ferrocitrate (Barbano) 1705. — Wägegläschen für Fl. (Buschmann) 1705. — Gasolingebläse (Raikow) 1705. — Vorrichtung zur Kühlung mit W. von bestimmtem Wärmegrad (Lenz) 1801. — App. zur Demonstration der Verbrennungsprodd. einer Kerze (Lockemann) 1801. — Sandbadbrenner (Müller) 1801. — Galvanometer für pyrometr. Zwecke (Hirschson) 1802.

Analytische Apparate: siehe S. XLIV.
Technische Apparate: siehe S. LI, LII u. LIV.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Änderungen des Gesamtgewichts chemisch sich umsetzender Körper (Landolt) 82. — Anzahl der Korpuskeln in einem Atom (Thomson) 195. — Physik und physik. Chemie (Nordmeyer) 290. — Berechnungen in der Kinetik (Delury) 995. — Räumliche Fortpflanzung chem. Rkk. (Luther) 1080. — Physikal. Chemie (Herz) 1706.

Elemente und Periodensystem. Deduktion der stöchiometr. Gesetze (Benedicks) 195. — Period. System u. Einteilung der Elemente (Rudorf) 655. — Stöchiometr. Gesetze und Atomtheorie (Nasini) 740. — Valenzfrage (Werner) 842. — Grenzen des period. Systems (Losanitsch) 842. — Entw. der Elemente (Soddy) 995. — Begründung der Stöchiometrie (Baur) 1229. — Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbb. zu bilden (Abegg) 1230. — Stöchiometrische Gesetze ohne Atomhypothese (Wald) 1546. — Systematik v. Konstanten (Baur) 1594.

Isomorphismus u. Mitscherlichsches Gesetz (Wallerant) 892.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Reaktionsgeschwindigkeit u. freie Energie (Brunner) 195. — Unters. heterogener Gleichgewichte unter variablem Druck. B. v. Phosphoniumchlorid, Ammoniumcarbamat u. -sulfhydrat (Briner) 196. 892. 655. — Best. d. Verseifungsgeschwindigkeit (Walker) 996. — Thermodynamik des heterogenen hydrolyt. Gleichgewichts (Dolezalek u. Finckh) 1098. — Stufenrkk. (Abel) 1374. — Einfluss v. Elektrolyten auf Verteilungsphänomene (Dawson) 1633.

Phasenregel. Konstanten a u. b der Zustandsgleichung (Friderich) 82. — Gleichgewicht zwischen fl. u. kristallin. Phasen (Pawlow) 353. — Adsorption u. Okklusion (Travers) 655. — Verlauf der spinoidalen Kurven u. der Faltenkurven (Van Laar) 741. — Beschränkte Mischbarkeit v. Fl.: Diphenylamin u. CO_2 (Büchner) 1080. — Phasenlehre (Wegscheider) 1706.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Kryo-

skopie der KW-stoffe u. ihrer Halogen-*derivv.* in Phenollsg. (Robertson) 4. — *Verlauf der* Schmelzkurven bei festen *Lagg. oder* isomorph. Gemischen (Van *Laar*) 86. — Gesetzmäfsigkeit der Wech*selwrkg.* fester Körper in kryohydrati-schen Gemischen u. eutektischen Le-gierungen (Flavitzki) 742. — Opt. Best. des *F.* (Doelter) 948. — Eichung v. Thermometern unter 0° (Richards und Jackson) 948.

ˈbullioskopie; Siedepunkt. Flüchtig-keit in verschied. Gruppen zusammen-gesetzter Körper (Henry) 201. — An-wendbarkeit der Raoultschen Gesetze zur Mol.-Gew.-Best. in Lösungsmittel-gemengen und in einfachen Lösungs-mitteln, deren Dampf dissociiert ist (Lewis) 294. — Siedepunktserhöhung wss. Lagg. v. Elektrolyten (Johnston) 1103.

tomgewicht; Molekulargewicht; spezifisches Gewicht; Komplex-bildung. Revision der At.-Gewichte (Guye) 196. — Jod als kryoskop. Lö-sungsmittel (Timmermans) 197. — Die At.-Gewichte aller Elemente sind kom-mensurabel u. die Materie ist einheit-lich (Hinrichs) 197. — D. und Zus. von Lagg. die Salz u. Säure desselben Anions enthalten (Winkelblech) 1100. — Mole-kulargewichtsbest. in festen Lösungen (Meyer) 1231.

slichkeit; wässerige Lösungen; Hydratbildung. Zus. der Hydrate von Elektrolyten in wss. Lsg. (Jones) . — Theorie der Löslichkeitsbeein-flussung (Levin) 197. — Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächen-spannung (Christow) 198. — Messung der Hydrolyse in wss. Lsg. auf Grund der Ionenbeweglichkeit (Denison und Steele) 291. 1031. 1633. — Hydratation der Ionen (Buchböck) 392. — Gleichungen der Theorie der Lagg. (Trevor) 482. — Lösungsvermögen organ. Lösungs- und Ionisierungsmittel (Walden) 488. — Mol. Konstitution wss. Lagg. (Sutherland) 582. Komplexbildung, Hydratation und Verbe (Lewis) 656. — Hydrate in wss. Lg. (Bilts) 1031. — Kritischer Lösungs-punkt von ternären Gemengen (Timmer-mans) 1231. — Wasserlöslichkeit und physikal. Konstanten (Longinescu) 1374. Best. der Hydrolyse (Naumann und Becker) 1633.

flächenspannung. Dampf- u. Lö-gestension an krummen Flächen (Leh-mann) 393. — Oberflächenspannungen . Lagg. (Zemplén) 844.

sige Kristalle. Struktur d. schein-lebenden Kristalle (Lehmann) 2. — Kontinuität der Aggregatszustände und die fl. Kristalle (Lehmann) 2. — Erweiterung des Existensbereiches fl. Kri-stalle durch Beimischungen (Lehmann) 1802.

Osmotischer Druck. Osmot. Druck (Palladino) 82. — Van't Hoff-Raoult-sche Formel (Bancroft) 394. — Best. des osmot. Druckes sehr geringer Flüs-sigkeitsmengen (Hamburger) 741.

Viskosität und innere Reibung; Kapillarität. Theorie der Kapillar-schicht (Bakker) 2. — Der Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Ober-fläche (Bakker) 656. — Regel für die kapillaren Erscheinungen, analog der Regel für die latente Verdampfungs-wärme (Kistjakowski) 741. — Best. einer Kapillarkonstante durch Abtropfen (Kohlrausch) 845. — Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen (Dunstan) 1231. — Zähigkeit von unterkühlten Lagg. in Toluol (Schall) 1875.

Kolloide. Elektr. Darst. kolloidaler Lagg. (Svedberg) 82. — Einfl. der Nichtelek-trolyte auf die gegenseitige Fällung von Kolloiden mit entgegengesetzten Vor-zeichen (Larguier des Bancels) 582. — Beeinflufsbarkeit der Diffusion in Gal-lerten (Bechhold u. Ziegler) 656. — Kolloide (Lottermoser) 845. — Waschen der kolloidalen Ndd. (Duclaux) 845. — Teilchengröfsen in Hydrosolen (Zsig-mondy) 1031. — Verh. der irreversiblen Hydrosole gegen Elektrolyte (Lotter-moser) 1031. — Natur der Koagulation (Pappadà) 1154. — Niederschlagsmem-branen in Gallerte u. Konstit. der Ge-latinegallerte (Bechhold u. Ziegler) 1469. — Einw. von Elektrolyten auf kolloi-dale Lagg. (Burton) 1706. — Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Kör-pern (Kurilow) 1802.

Kristallisationsgeschwindigkeit. Einfl. des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigt. Lagg. (Trauts u. Anschütz) 83.

Adsorption. Adsorption von gelösten Stoffen (Evans) 894.

Gase.

Best. der Temp. u. Wärmeleitfähigkeit des positiven Glimmlichtes (Lilienfeld) 200. — Molekularzustand verflüssigter Gase (Hunter) 485. — Newtonsches u. Coulombsches Gesetz (Haas) 1470.

Gas- u. Dampfdruck. Dampftension (Jüptner) 291. — Formen von Dampf-druckkurven binärer Gemische (Mar-shall) 292. 1635. — Dampfdruck u. chem.

Zus. (Bingham) 400. — Dampfdrucke (Guye) 1229.

Elektrochemie.

Potential der Sauerstoffelektrode (Lewis) 8. — Wrkg. der Depolarisatoren (Weigert) 84. — Heliumröhren mit elektrolyt. eingeführtem Na u. K (Dorn) 84. — Diaphragmen f. Elektrolysen u. Formeln zur Berechnung der Ausbeuten (Lombardi) 199. — Gasketten bei hohen Temperaturen (Haber u. Fleischmann) 199. — Spannungsabfall in der posit. Schicht in H (Pentschew) 292. — Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der H-Okklusion (Fischer) 395. — Lichtelektr. Effekt u. Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, He u. H (Dember) 395. — Luftelektr. Beobachtungen während totaler Sonnenfinsternis (Elster, Geitel) 583. — Verhalt. der NiO-Elektrode im Jungner-Edison-Akkumulator (Zedner) 583. — Verwendung ausbalanzierter Elektroden (Gee) 583; (Schoop) 942. — Trennung der Energieverluste in Voltametern (Bäumler) 584. — Beziehungen zwischen der Änderung des elektr. Widerstandes u. der Ausdehnung fester einatomiger Stoffe (Broniewski) 657. — Theoret. Elektrochemie (Abel) 657. — Ist der Staub in der Atmosphäre geladen? (Simpson u. Atkinson) 658. — Elektrolyt. Potential von Peroxyden (Mazzucchelli u. Barbero) 745. 1101. — Leitung der Elektrizität durch Gase (Sackur) 846. — Elektrokapillarität (Gouy) 996. 1546. — Einfluſs der Korngröſse auf das Verh. des Hg_2SO_4 in den Normalelementen (v. Steinwehr) 1032. — Knallgasvoltameter mit Ni-Elektroden u. B. von Ni-Superoxyd (Riesenfeld) 1032. — Galvan. Polarisation an einer Hg-Kathode (Lewis u. Jackson) 1032. — Zwitterelemente (Le Blanc) 1100. — Stromdichte (Tommasi) 1154. — Elektrochemie (Borns) 1375. — Anodische Oxydbildung u. Passivität (Müller u. Spitzer) 1375. — Disruptive Entlad. durch Fll. (Shaw) 1376. — Elektromotor. Kräfte in mehrphasigen u. nichtwässerigen einphasigen Systemen (Abel) 1469. — Oxydtheorie der Knallgaskette (Lorenz u. Hauser) 1706. — Anwend. der Theorie der elektr. Entladung auf die Spektroskopie (Thomson) 1707. — Elektrokapillarerscheinungen (Vining) 1802.

Elektrolytische Dissociation. Kolorimetrie u. Best. der Dissociationskonstante der Säuren (Eijdman fils) 8. — Beziehungen zwischen dissociierender Kraft u. Struktur der Lösungsmittel (Timmermans) 484. — Durchgang von Elektrizität durch Fll. (Whetham) 997. — Methylierte Aminosäuren (Walker) 1008. — Beziehung zwischen elektr. Widerstand und Viskosität elektrolyt. Lsgg. (Massoulier) 1083. — Elektrolyt. Dissociation u. Dielektrizitätskonstante (Baur) 1377. — Amphotere Elektrolyte (Walker) 1377.

Leitfähigkeit. Leitfähigkeit von Salzen in gemischten Lösungsmitteln: W., Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol (Jones, Lindsay u. Carrol) 658. — Molekulare Leitfähigkeit; Dissociation von Lösungsmitteln (Dutoit, Gyr etc.) 1101. — Leitfähigkeit u. Viskosität von Salzlsgg. in W., CH_3OH, A., Aceton und deren binären Mischungen (Jones u. Mc Master) 1547.

Ionentheorie. Beweglichkeit u. Volumen der Ionen von organ. SS. u. Basen (Laby u. Carse) 8. — Reziproker Ersatz v. SS. in heterogenen Systemen (Joseph) 85. — Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel (Elster u. Geitel) 200. — Unabhängige Wanderung der Ionen (Palmaer) 741. — Atomleitfähigkeiten der Ionen (Blackman) 942. — Kolloidale Kerne u. Ionen in staubfreier, mit A. gesättigter Luft (Barus) 1102. — Ionisierung von Salzdämpfen (Moreau) 1102. — Ionisation durch h. Pt in Gasen (Richardson) 1155. — Ionengeschwindigkeiten in Luft bei verschiedener Temp. (Phillips) 1155. — Wiedervereinigung von durch α-, β-, γ- u. X-Strahlen erzeugten Ionen (Kleeman) 1377. — Ionenleitfähigkeiten bei 25° (Blackman) 1594. — Ionisation durch Auflösung (Hinrichs) 1685. — Messung von Überführungszahl (Denison u. Steele) 1803.

Elektronen. Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Best. der Zahl der negativen Leitungselektronen (Bose) 395. — Konstitution des Elektrons (Kaufmann) 396. — Elektronentheorie der Materie u. Erklärung der feinen Spektrallinien u. der Gravitation (Schott) 584.

Photochemie.

Wissenschaftl. Photographie (Schaum) 85. Sekund. Röntgenstrahlung (Barkla) 292. — Kanalstrahlen (Rau) 293. — Helligkeit glühender schwarzer Körper u. ein Pyrometer (Nernst) 294. — Geschwindigkeit d. Röntgenstrahlen (Marx) 741. — Farbenphotographie mittels Interferenzfarben (Lippmann) 846; auf Grund

prismat. Dispersion (Lippmann) — Best. der Röntgenlichtmenge iiger, Gebbert & Schall) 987*. — rme Polarisation u. Farbe des tes von kleinen absorbierenden Teil- (Wood) 942. — Beweglichkeit der i die Nernstlampe erzeugten Ionen h) 1083. — Bromsilberkieselgallerte um u. Schloemann) 1102. — An- ung der Photographie zur Lsg. . Probleme (Hartley) 1378. — Photo- ie (Eder) 1378; u. Photographie nta) 1673. — Chem. u. elektr. Ver- rungen durch ultraviolettes Licht say u. Spencer) 1594. — Temp. glühenden C-Teilchen leuchtender men (Ladenburg) 1707. — Durch weiche Röntgenstrahlen hervor- ene Sekundärstrahlen (Saits) 1708. rsache des Schleierns von Platten opischen Klima (Mc Dowall) 1758. ehe auch: Photographie LVIII.

aktivität. Radioaktivität v. Me- u. ihren Salzen (Campbell) 4. — ation durch α-Strahlen (Bronson) — Radioaktivität der Gase aus nalquellen (Curie u. Laborde) 396. rahlung von radioakt. Körpern erford) 942. — Ra u. Radioakti- (Greinacher) 1156. — Radioakti- Battelli. Occhialini u. Chella 1758. ehe auch: Radium, Thorium, othorium, Polonium, Helium, , Wasser, Wasserstoffsuper- , geologische Chemie etc.

reszenz; Fluoreszenz; Lu- szenz. Bologneser Leuchtsteine io) 4. — Theorie der Fluoreszenz er) 485. — Fluoreszenz u. Phos- zenz (Nichols) 1378.

tion; Reflexion. Brechungs- enten gel. Stoffe nichtwss. Lö- nitteln (Chéneveau) 396.

on; Polarisation. Theorie der rehung (Patterson) 948; (Winther) — Optische Superposition (Rosa- 470.

um. Bez. zwischen ultravioletten ptionsspektren u. phys.-chem. Vor- n (Baly u. Desch) 85. — Spektro- phosphoreszierender Stoffe (de vill) 85. — Anwendung der Inter- punkte an planparallelen Platten Analyse feinster Spektrallinien ke u. v. Baeyer) 396. — Emis- ermögen u. Temperatur des Auer- fes bei verschiedenem Cergehalt ns) 397. — Photographie des infra- Spektrums (Millochau) 397; der ten Strahlen (Rits) 658; der infra- Strahlen des Sonnenspektrums (Millochau) 584. — Einfluß elektr. Felder auf Spektrallinien (Hull) 658. — Verschiebung von Funkenlinien (Keller) 1231. — Spektrallinien als Lichtquellen in der Polarimetrie (Bates) 1753.

Absorption des Lichtes. Ableitung der Absorption der β-Strahlen des Ra in den Elementen als Funktion von deren Konstanten (Laine) 293.

Thermochemie.

Berechnung chem. Gleichgewichte aus therm. Messungen (Nernst) 397. — B. endotherm. Verbb. bei hohen Temperaturen (Berthelot) 401. 1675. — Temp. nicht leuchtender, mit Metallsalzen gefärbter Flammen (Kurlbaum u. Schulze) 486. — Best. der Wärme, die bei Addition von Br durch ungesätt. Verbb. frei wird (Luginin u. Kablukow) 658. — Erscheinungen bei tiefer Temp. (Dewar) 1675. — Inhomogenität des therm. Zustandes (Helwig) 1676. — Fl. zur Übertragung tiefer Temperaturen (Königswarter & Ebel) 1747*. — Verdampfung fester Körper bei gewöhnl. Temp. (Zenghelis) 1754. — Explosionstemp. v. H-O-Gemischen (Falk) 1803.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Gaskalorimeter. Beziehung zwischen Flammentemp. und Heizkraft (Bain u. Batten) 201. — Beziehung zwischen Verdampfungswärme u. Kp. (Bingham) 401. — Wärmestrahlung bei kalorimetr. Verss. (Schtschukarew) 1033.

Katalyse.

Katalyt. Vorgänge (Herlitzka) 1754.

Anorganische Katalysatoren. Einfluß des Druckes auf den Gang der Katalyse (Ipatjew) 86. — Reduktionskatalyse (Ipatjew) 86. — Rk. vom Oxydasetypus durch die Halogenverbb. der seltenen Erden (Fouard) 87. — Dehydratation unter dem katalyt. Einflusse der Tonerde (Ipatjew) 87. — Oxydierende Katalysatoren u. Lampe ohne Flamme (Matignon u. Trannoy) 202. — Oxydationen durch Luft. Vergleichung von Geschwindigkeiten (Job) 402. — Anwendung der Metalloxyde als oxydierende Katalysatoren (Sabatier u. Mailhe) 402. — Katalyt. Wrkg. des W. (Rohland) 944. — Ursache der katalyt. Wrkg. der H- u. OH-Ionen auf hydrolyt. Rkk. (Rohland) 1034. — Passivität u. Katalyse (Sackur) 1034. — Durch Glei-

chungen darstellbare Katalysen (Hoffmann) 1232.
Organische Katalysatoren. Geschwindigkeit der Fermentrkk. (Herzog) 658. — siehe auch: Pflanzenchemie, S. XXXII u. Tierchemie, S. XXXIII.

Vorlesungsversuche.

Reduktion des $CaCO_3$; Glühen des Kalkspats; Oxydat. v. Fe zu geschmolzenem Ferroferrioxyd; Gewinnung von CO_2 aus einer Siphonflasche (Küspert) 87. — Vorlesungsvers. über Kobaltnitrite (Wegscheider) 294. — Auflsg. v. NH_3 in W. (Rebenstorff) 742. — Relat. Vol.-Geww. von H und O; Flammenquerschnitte; Beeinflussung v. Substituenten im Benzolkern (Thiele) 742. — Demonstration der Konzentrationsänderung während der Elektrolyse (Palmaer) 742; elektrischer Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium (Coehn) 1034; der Ungültigkeit des Spannungsgesetzes für Elektrolyte (Dolezalek u. Krüger) 1157. — Chem. Flammenverss. (Stroman) 1470.

III. Anorganische Chemie.

Beziehungen zwisch. Temp. u. Farbenintensität anorgan. Stoffe (Rohland) 5. — Anorg. Chemie (Hofmann) 585. — Molekulargröfse anorg. Verbb. (Beckmann) 1686; in sd. Chinolin (Beckmann) 1804.

Metalloide.

Relat. Stärke der SS. (Blackman) 202.

Sauerstoff.

Einfluſs des Gefäſsmaterials u. des Lichts auf die B. v. Ozon durch stille elektr. Entladung (Rufs) 208. — Gleichgewichtspunkt zwischen ozonbildender u. ozonzerstörender Wrkg. der Spitzenentladung in O (Cermak) 585. — Darst. des Ozons aus O u. Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden (Warburg u. Leithäuser) 748. — Einfl. der Feuchtigkeit u. Temp. auf die Ozonisierung v. O u. Luft (Warburg u. Leithäuser) 748. — Therm. B. v. Ozon u. NO in bewegten Gasen (Fischer u. Marx) 846. — Einfluſs des Druckes u. der Form der Entladung auf die B. v. Ozon (Chassy) 1035. — Oberflächenspannung von fl. O und N (Grunmach) 1035. — Chem. Wrkg. kurz- welliger Strahlung auf Gase (Regener) 1470. — Mischungen von fl. O und N (Stock u. Nielsen) 1735.

Wasserstoffsuperoxyd.

Radioaktivität des H_2O_2 (Dony, O. u. A.) 203. — Zersetzbarkeit der Perhydrolsgg. (Lorenzen) 402. — Rk. zwischen H_2O_2 u. K-Persulfat (Friend) 847.

Wasser.

Molekularer Zustand des W., seine Konstit. u. der relat. Wert der beiden Wirkungseinheiten des O-Atoms (Henry) 6. — Wrkg. der Becquerelstrahlen auf W. (Kohlrausch) 6. — Ionen v. reinem W. (Walker) 208. — Dissociation v. Wasserdampf (v. Wartenberg) 1879; (Nernst u. v. Wartenberg) 1880.

Luft.

Verflüssigung der Luft (Claude) 295. 1708. — Leitfähigkeit von Luft in Berührung mit sich oxydierenden Substanzen (Jorissen u. Ringer) 88. 295. — Luftverflüssiger (Cottrell) 486. — Vorkühlung bei der Verflüssigung v. Luft (Bradley u. Fenwick) 486. — Luftverflüssigung u. Gastrennung (Mewes) 1700*. — Trennung gasförmiger Gemische (Claude) 1747*.

Schwefel.

Dampfdrucke des S (Matthies) 204. — Einw. v. Wasserdampf auf Sulfide bei Rotglut; B. von gediegenen Metallen. Anwendungen auf vulkan. Erscheinungen (Gautier) 403. 1805. — Ionenbildung des S u. Komplexionen des Hg (Knox) 585. — Einw. des H_2S auf Oxyde von Metallen u. Metalloiden. Anwendungen auf vulkan. Erscheinungen u. Thermalwässer (Gautier) 586. 1805. — Entfernung v. H_2S aus Gasen (Burschell) 732*. — Hydrat des S (Spring) 1036. 1302. — Oxyde des H_2S (Fromm u. de Seixas Palma) 1603. — Oberflächen-

spannung v. geschmolzenem S (Zickendraht) 1804.

Selen.

erh. des Se gegen Wechselströme (Pochettino u. Trabacchi) 744. — Selensulfoxyd (Oechsner de Coninck) 1104. — Selen (Oechsner de Coninck) 1104. — Verh. des Se gegen Licht u. Temperatur (Marc) 1381. — Kolloidal. Se (Cholodny) 1471. — Selenkohlenstoff (v. Bartal) 1637.

Tellur.

omorphismus zwischen Te u. Se (Pellini u. Vio) 945. 1548.

Radiotellur.

pektrum des v. den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes (Walter) 295. — Elektrostat. Ablenkung der α-Strahlen des Radiotellurs (Huff) 659. — Strahlung des Radiotellurs (Kučera u. Mašek) 1282. 1472.

Halogene.

reie Energie v. Halogen- u. O-Verbb., berechnet aus Potentialmessungen (Thompson) 295.

Chlor.

k. zwischen $HClO_3$ u. HCl (Luther u. Mac Dougall) 88. — Rkk. des fl. Chlors (Thomas u. Dupuis) 848. — Elektrolyt. Cl (Ferchland) 1157. — Elektrolyt. Darst. v. $KClO_3$ (Wallach) 1158. — Einw. v. Fluor auf Cl; B. v. HClO (Lebeau) 1472. — Gleichgew. des Deaconprozesses (Vogel v. Falckenstein) 1548. — Vereinigung v. Cl u. H (Burgess u. Chapman) 1595.

Brom.

tomgew. v. Br (Baxter) 1382. — Einw. v. F auf Cl u. Br; Bromtrifluorid (Lebeau) 1472. 1549.

Jod.

lektr. Leitfähigkeit v. Lsgg. in fl. Jod (Lewis u. Wheeler) 659. — Darst. von HJ-Lsgg. (Bodroux) 660. — Elektr. Äquivalent des J (Gallo) 1158. — Elektrochemie der J-O-Verbb. (Brunner) 1282. — Fluoreszenz, magnet. Drehung und Temperaturemissionsspektren von Joddampf (Wood) 1472.

Fluor.

lußsäure (Deussen) 204.

Stickstoff.

B. von NO bei hohen Tempp. (Nernst) 89. 849. — Zersetzungsgeschwindigkeit von NO (Jellinek) 89. — Synthese der HNO_3 u. der Nitrate aus den Elementen (Berthelot) 403. 1637. — Dichten von fl. N u. fl. O u. ihren Mischungen (Inglis u. Coates) 487. 1085. — Physik. Konstanten des NH_3. Wrkg. von Temperatur- u. Druckänderung auf ein leicht kondensierbares Gas (Perman u. Davies) 660. — Absorpt. des N durch organ. Substanzen unter dem Einfluß radioakt. Stoffe (Berthelot) 660. — Oxydat. des des N bei der Wrkg. der stillen Entladung auf Luft (Warburg u. Leithäuser) 743. — Dissociationszustand der HNO_3 in W.-Ä.-Gemischen (Bogdan) 744. — Phosphoreszenz von N u. Na (v. Mosengeil) 848. — Spektroskopie des N (Doppler-Effekt, positive N-Ionen) (Hermann) 848. — Aktivierung von N (Foerster) 848. — Doppelsalze des Hydrazins (Ranfaldi) 998. — At.-Gew. des N nach Stas (Gray) 1085. — Löslichkeit von NO u. Luft in H_2SO_4 (Tower) 1383. — Einw. von F auf die O-Verbb. des N (Moissan u. Lebeau) 1549. — Dampfspannungen von fl. NH_3 (Brill) 1708. — Autoxydation mit NO (Manchot) 1709. — Nitrition u. sein Gleichgewicht mit Nitrat u. NO (Abegg u. Pick) 1710.

Argon.

Verh. von Argon u. He (Cooke) 90. — Koeffizienten der inneren Reibung für Gemische zwischen Argon u. He (Tänzler) 487. — Reibung von Gasgemischen (Thiesen) 487.

Helium.

Verflüssigung von He (Olszewski) 90. — Spektrum des He aus $RaBr_2$ (Giesel) 487. — B. von He aus Ra (Crookes) 1284. — Gasentw. an der Kathode in He u. A (Skinner) 1711.

Neon, Krypton, Xenon etc.

Ggw. von Neon in den Gasen von Thermalquellen (Moureu u. Biquard) 661.
Spektrum eines neuen Gases in der Atmosphäre (Schmidt 849.

Phosphor.

Gemische von P u. Phosphorsesquisulfür (Boulouch) 6. — Gleichgewicht in Phosphatlsgg. (Henderson) 205. — Darst. von fein verteiltem, rotem P (Todten-

haupt) 880*. — FF. u. KpKp. der P-, Si- u. Borfluoride (Moissan) 404. — Rk. zwischen P_2S_5 u. NH_3; Thiophosphate u. Thiophosphorsäuren (Stock) 404. — Phosphorchlornitrid (Besson u. Rosset) 586. — Nichtexistenz des P_2S_3 (Boulouch) 587. — Verbb. der Derivv. des dreiwert. P mit Monohalogensalzen des Cu (Arbusow) 750. — Gleichgewichte v. Basen bei Ggw. v. H_3PO_4 (Berthelot) 945. — Unterphosphorsäure (Parravano u. Marini) 1159. 1712. — Molekulargröfse der Unterphosphorsäure (Rosenheim, Stadler u. Jacobsohn) 1902.

Arsen.

Synthese, Schmelz- u. Umwandlungskurven der S-Verbb. des As (Borodowski) 297. Spektra von As; Geifslerrohrspektrum von Sb (Herperts) 1105. — Pariser Grün u. Homologe (Avery) 1159.

Antimon.

Redukt. des Antimonselenids (Chrétien) 205. 408. — Chlorostibanate von Dichlorosalzen (Pfeiffer u. Tapuach) 298.

Kohlenstoff.

Zustandsänderungen des amorphen C mit der Temp. (Manville) 90. 408. — Diamantproblem (Koenig) 587. — Löslichkeit des C in Calciumcarbid (Kahn) 588. — Einwirkungsgeschwind. von O, CO_2 u. Wasserdampf auf Kohlenstoff (Farup) 1284. — Absorpt. von Gasen durch Kohle (Vaubel) 1687. — Kohlensäure siehe: Organische Chemie S. XVIII.

Bor.

Darst. von Borcarbid im elektr. Ofen (Tucker u. Bliss) 91. — Gewinnung des Borsulfids aus Ferrobor (Hoffmann) 661. Bandenspektrum des B (Kühne) 1105.

Silicium.

Silicone (Boudouard) 409. 1160. — Silikate (Jordis) 1549.

Wasserstoff.

Krit. Punkt des H (Olszewski) 850.

Metalle.

Kathod. Verstäubung von Metallen in verd. Gasen (Kohlschütter u. Müller) 7. — Widerstand von Elektrolyten gegen Wechselströme von hoher Frequenz (Broca u. Turchini) 205. — Chem. Wrkg. des ultravioletten Lichtes (Ross) 488. — Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz (Pohl) 584. — Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Metalle mit verschiedenwert. Ionen (Abegg u. Shukow) 588. — Fällung u. Lg. von Metallsulfiden (Bruni u. Padoa) 662. — Dest. der einfachen Körper (Moissan) 850. — Wrkg. einer permanenten mechan. Ausdehnung auf die opt. Konstanten einiger Metalle (Nakamura) 850. — Temperaturgesetz der elektr. Leitfähigkeit fester einheitl. Substanzen (Koenigsberger u. Reichenheim) 850. — Metallbäume (Holtz) 1478. — Anwend. u. Ausbeute des elektr. Stromes (Minet) 1550. — Auflösung von Metallen (Ericson-Aurén u. Palmaer) 1805. — Sieden u. Dest. von Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, Wo u. U (Moissan) 1806.

Kalium.

Isomorphismus der K- u. Na-Verbb. (Kurnakow u. Shemtschushny) 91. — Erstarrung reiner anorgan. Salze u. ihre thermisch. Begleiterscheinungen (Plato) 298. — Isomorphismus von $KClO_3$ und KNO_3 (Herbette) 589. — Interferenzfarben von $KClO_3$-Kristallen; Isolierung von Wärmewellen (Wood) 589. — Diaphragmen von Fe_2O_3 bei der Elektrolyse der Alkalichloride (Mallet u. Guye) 662. — Gegenseit. Verhalten von K- u. Na-Sulfat (Van't Hoff u. Barschall) 662. — Borate (Dukelski) 1036. — Merkwürdige Kristallformen (Oettel) 1037. — Kolloidale Alkalimetalle (Siedentopf) 1037. — Elektrolyse von KNO_3 (Duparc, Couchet u. Schlosser) 1160. — Sauerstoffübertragung durch brennendes K (Hofmann u. Hiendlmaier) 1808. — Feste Polyjodide der Alkalien (Abegg u. Hamburger) 1383. — Elektrolyse von Alkalichloriden mit Wechselstrom (Coppadoro) 1806.

Natrium.

Kolloidales NaCl (Ephraim) 91. — Zwei saure Natriumsulfate (D'Ans) 92. 490. — Kaustische Soda (Alcock) 489. — Best. d. Löslichkeit v. Salzgemischen bei Temperaturen, die den Kp. der gesätt. Lg. wesentlich überschreiten (Thiele u. Calberla) 490. — Umwandlungstemperatur des NaBr. Neuer definierter Punkt für die Thermometrie (Richards u. Wells) 945. — Jodmerkurate von Na und Ba (Duboin) 946. — Organosole u. Gele des NaBr (Paal u. Kühn) 1304;

des NaCl (Paal u. Kühn) 1304. — Mischkristalle v. wasserfreiem Natriumsulfat, -molybdat u. -wolframat (Boeke) 1305. — Fluoreszenz u. magnet. Rotationsspektra von Na-Dampf (Wood) 1306.

Ammonium.

Leitfähigkeit v. $(NH_4)_2SO_4$ in Mischungen von H_2SO_4 u. W. (Boizard) 92. — Elektr. Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium (Coehn) 409. 410. — Ammoniumselenat u. Isodimorphismus in der Alkalireihe (Tutton) 851. — Hydrolyse von NH_4-Salzen (Hill) 1105; (Naumann u. Rücker) 1634.

Thallium.

Existenzbedingungen und Wertigkeit der Thalliumjodide (Abegg u. Maitland) 205. — Thalliumoxyde (Rabe) 1161.

Cäsium.

Oxydation u. Peroxyd des Cs (Rengade) 92. — Schreibweise von Cäsium (de Forcrand) 206. — Einw. von O auf Cäsiumammonium (Rengade) 1638.

Rubidium.

Rubidium, Cäsium u. Lithium (de Forcrand) 206. — Einw. von O auf Rubidiumammonium (Rengade) 410. 1638. — Chloride und Sulfate des Rb u. Cs (de Forcrand) 589. — Sulfide von Rb u. Cs (Biltz u. Wilke-Dörfurt) 1161. — Oxyde der Alkalien u. alkal. Erden (de Forcrand) 1473.

Lithium.

Löslichkeit von $LiSO_4$ in W.-A.-Gemischen (Schreinemakers u. Van Dorp jr.) 1285. — Einw. von Lithiumsulfat auf Schichtenbildung in dem System Wasser-Alkohol-$(NH_4)_2SO_4$ (Schreinemakers u. Bornwater) 1306.

Calcium.

Chlorkalk (v. Tiesenholt) 7. — Erdalkalien u. deren Peroxyde (v. Foregger u. Philipp) 207. — Struktur des elektrolyt. Ca (Doermer) 207. — Gips (Moye) 298; (de Forcrand) 1712. — Darst. basischer Ca-Salze (Gunts u. Bassett jun.) 490. — Hydrolith (Krull) 745. — Ca-Monoborate (Van't Hoff u. Behn) 998. — System Kalk, Gips, Wasser (Cameron u. Bell) 1235. — Superphosphate des Ca (Cameron u. Bell) 1236. — Ammoniumsyngenit (D'Ans) 1638. — Auflsg. von $CaSO_4$ in Salzwasser (Arth u. Crétien) 1712. — Darst. von Colemanit (Van't Hoff) 1718.

Barium.

Löslichkeit des $BaSO_4$ in H_2O_2 (Gawalowski) 7. — Dissociation des $BaCO_3$ (Finkelstein) 93. — Gleichgewicht bei den Rkk. $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2SO_4$ und $BaCO_3 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2CO_3$ (Scholtz u. Abegg) 299. — Einw. der Alkalibromide auf $BaCO_3$ (Taponier) 299. — Gelatinöse anorgan. Erdalkalisalze (Neuberg u. Neimann) 590. — Löslichkeitsbestst. an Ba-Halogenaten (Trauts u. Anschütz) 662. — Mischkristalle von $BaCl_2$ u. $BaBr_2$ (Herbette) 946. — Darst. von Ba aus dem Suboxyd (Gunts) 1087. — Verhalten von $BaCO_3$ u. $CaCO_3$ bei hoher Temperatur (Boeke) 1162.

Strontium.

Amalgame des Sr (Guntz u. Roederer) 663. — Metallisches Sr (Guntz u. Roederer) 664. — Einw. von NH_3 auf Sr; Strontiumammonium (Roederer) 1163.

Magnesium.

Jodmerkurate des Mg u. Mn (Duboin) 207. — Bas. Magnesiumcarbonate (Davis) 1163.

Aluminium.

Ultramikroskop. Charakterisierung anorg. Kolloide (Biltz u. Geibel) 851. — System W., Li_2SO_4 u. $Al_2(SO_4)_3$ (Schreinemakers u. De Waal) 1165. — Kristallisiertes $Al_2(SO_4)_3$ (Gawalowski) 1236. — Ursache der Amethystfarbe des Fe-Alauns; Mischkristalle von Fe- und Mn-Alaun (Christensen) 1307.

Beryllium.

System BeO, Oxalsäure u. W. (Parsons u. Robinson) 8. — Wertigkeit u. Atomgew. von Be (spez. Wärme von Berylliumoxyd) (Tanatar) 1807.

Cer.

Seltene Erden (Urbain) 207. 852. 1714; (Meyer) 1714. — Reindarst. der Cerverbb. (Orlow) 1087.

Lanthan.

Best. des Atomgew. der seltenen Erdmetalle (Feit u. Przibylla) 1166. — Lanthanchlorür (Matignon) 1167. — Spektra

der Edelerden, des Ra u. des N (Erdmann u. Hauser) 998. — Samariumchlorid (Matignon) 1167; (Matignon u. Cazes) 1167.

Ytterbium.

Ultraviolettes Spektrum von Ytterbium (Crookes) 999. — Ytterbiumchlorid (Matignon) 1167. — Elemente der Yttergruppe (Auer v. Welsbach) 1714.

Terbium u. Yttrium.

Atomgew. des Tb (Hinrichs) 98. — Kathod. Phosphoreszenzspektren des in Kalk gelösten Terbiums u. Dysprosiums (Urbain) 1088.

Yttriumchlorid (Matignon) 1168.

Neodym.

Einw. von NH_3-Gas auf wasserfreies Neodymchlorid (Matignon u. Trannoy) 8. 858. — Neodymchlorid (Matignon) 852. — Darst. von reinem Neodymoxyd u. Trennung seltener Erden (Holmberg) 1595.

Praseodym u. Europium.

Praseodymchlorid (Matignon) 1168. — Darst. wasserfreier Chloride der seltenen Metalle (Matignon) 1168. — Absorptionsspektra der seltenen Erden (Langlet) 1478.

Kathod. Phosphoreszenz des mit Kalk verd. Europiums. Ternäres Phosphoreszenzsystem: Kalk - Gadoliniumerde-Europiumerde (Urbain) 410.

Zirkon.

Absorptionsverbb. Unterschied zwischen Hydraten u. Hydrogelen u. Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure u. Metazirkonsäure) (Van Bemmelen) 9. — $ZrSi_2$ u. $TiSi_2$ (Hönigschmid) 858.

Chrom.

Verh. des aluminothermisch dargestellten Cr gegen Halogenwasserstoffsäuren (Döring) 10. — Violette Chromisulfate (Weinland u. Krebs) 11. — Verhalt. des S zu K_2CrO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ (Brückner) 10. — Chromchloridsulfate (Bjerrum) 98. — Hydrate des Chromchlorids (Werner u. Gubser) 208. — Klasse salzbildender Metallhydroxyde (Pfeiffer) 208. — Hydratisomerie bei Cr-Salzen (Pfeiffer u. Tapuach) 209. — Oxydation von Chromosalzen (Sand u. Burger) 218. — Spezif. Wärme des Cr, S, Si u. einiger Salze zwischen — 188° u. Zimmertemperatur. (Forch u. Nordmeyer) 800. — Hydrolyse der Dichromate u. Polymolybdate (Sand) 800. — Tetrarhodanatodipyridinchromsalze (Pfeiffer u. Osann) 801. — Nachweis der Existenz der Chromsäuren durch Messung der elektr. Leitfähigkeit (Costa) 745. — Chromsäure als Oxydationsmittel (Seubert u. Carstens) 1106. — Chromate von Hg, Bi u. Pb (Cox) 1169. — Einw. von fl. NH_3 auf Metallsäureanhydride (Rosenheim u. Jacobsohn) 1236. — Verbb. von Chromtetroxyd mit Äthylendiamin und Hexamethylentetramin (Hofmann) 1806. — Triamminchromisalze (Werner) 1384. — Chromdioxyd und Konstit. der Chromsäure (Manchot u. Kraus) 1709. — Gleichgewichte u. Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate (Olie jr.) 1755. — Darst. von metallischem Cr (Olie jr.) 1755.

Eisen.

Suszeptibilität von Fe in kolloidal. Lsgg. (Burton u. Phillips) 94. — Rosten von Eisen (Nance) 94. — Veränderungen der Flockengröße in kolloidal. Ferrihydrochlorid (Malfitano) 211. — Zustandsdiagramm von Fe u. S (Treitschke u. Tammann) 211. — Kristallographie des Eisens (Osmond u. Cartaud) 802. 490. — Osmot. Druck im kolloidalen $FeCl_3$ (Malfitano) 410. — Mol.-Gew. v. $FeCl_3$ in Lsg. (Timmermans) 491. — Künstl. Pseudomorphosenkristalle von $Fe(OH)_3$ u. v. wasserfreiem Fe_2O_3 nach $Fe_2(SO_4)_3$ (Vesterberg) 591. — Chemie des Eisens (v. Jüptner) 665. — Elektr. Leitvermögen von kolloidal. $FeCl_3$ (Malfitano) 665. — Messungen von Wellenlängen im Spektrum des Fe (Fabry u. Buisson) 665. — Hydrolyse von Salzen von Fe, Cr, Sn, Co, Ni und Zn bei Ggw. von Jodiden u. Jodaten (Moody) 1106. 1688. — Pseudolsgg. von $Fe(OH)_3$ (Giolitti) 1170; (Giolitti u. Battisti) 1808. — Kolloidal. $Fe(OH)_3$ (Dumanski) 1474. — Barytferrat (Baschieri) 1474. — Polarisationskapazität von Fe und ihr Zusammenhang mit der Passivität (Mc Cheyne Gordon u. Clark) 1676. 1807. — Unlöslichkeit von $Fe(OH)_3$ in ammoniakal. Lsgg. (Baxter u. Hubbard) 1807. — Roussinsche Salze (Bellucci u. Cecchetti) 1808.

Zink.

Gefälltes bas. Zinkcarbonat u. Kadmiumcarbonat (Kohn) 1237. — Nitride von

Zn, Al und Fe (White u. Kirschbraun) 1677. — Passivität (Fredenhagen) 1809.

Thorium.

Silicid des Th u. Th-Al-Legierung (Hönigschmid) 12. — Radioaktivität des Th (Dadourian) 214. 591. — Beziehung zwischen Radioaktivität und Zus. von Th-Verbb. (Mc Coy und Ross) 214. — Radioaktivität von Thoriummineralien u. -salzen (Boltwood) 215. 591; des Th (Elster u. Geitel) 302. — Reduktion des Thoroxyds durch Bor und Darst. von ThB_4 und ThB_6 (Binet du Jassonneix) 216. — Ursprung der β-Aktivität des Th u. Aktiniums (Levin) 665. 1107. — Darst. des Th (Moissan u. Hönigschmid) 853. 1038. — Element mit den radioaktiven Eigenschaften des Th (Blanc) 1287. — Hydrosol des Thoriumoxydhydrats (Müller) 1387. — Masse der α-Partikeln von Thorium (Rutherford u. Hahn) 1477.

Radiothorium.

α-Strahlen des Radiothoriums (Hahn) 213. 491. 591. — Abscheidung des Radiothoriums aus dem Schlamme v. Echaillon u. Salins Moutier (Angelucci) 411; von Radiothorium aus Thoriumsalzen (Blanc u. Angelucci) 1107.

Mangan.

Magnet. Eigenschaften der B-Mn-Verbb. (Binet du Jassonneix) 216. — Ferromangananoden in NaOH-Lsgg. (White) 999. — Löslichkeit von $KMnO_4$ (Baxter, Boylston u. Hubbard) 1677.

Kobalt.

Fischers Salz u. seine Zers. durch Hitze (Rây) 12. — Chromate des Co (Gröger) 95. — Dichlorotetrapyridinkobaltsalze (Werner u. Feenstra) 95. — Einw. von Äthylendiamin auf Co- und Pt-Verbb. (Grossmann und Schück) 216. — Trichlorotriamminkobalt u. Hydrate (Werner) 1386. — Einw. v. Hydrazinhydrat auf komplexe Kobaltsalze (Franzen u. v. Mayer) 1550. — Saures Chloropentamminkobaltisulfat (Biltz und Alefeld) 1639. — Atomgew. von Co: Analyse v. Kobaltchlorid (Baxter u. Coffin) 1757.

Nickel.

Einw. von $SiCl_4$ auf Ni (Vigouroux) 216. — Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Ni-Salzen (Thiel und Windelschmidt) 1474.

Uran.

Einw. des Lichtes auf Uranylacetat (Bach) 95. — α-Partikel v. Uran u. Thorium (Bragg) 213. — Absorptionskoeffizient der β-Strahlen von Uran (Crowther) 1475. — Trennung des Uran X vom Uran (Moore und Schlundt) 1476. — Radioaktive Eigenschaft des U (Levin) 1757. — Absorptionskoeffizient von U-Verbb. (Goettsch) 1809. — Absorption der α-Strahlen des U (Mc Coy und Goettsch) 1810. — Gleichgewichtserscheinungen bei Hydraten des Uranosulfats (Giolitti u. Liberi) 1810.

Radium, Aktinium, Emanium etc.

Leitvermögen wss. Lsgg. v. $RaBr_2$ (Kohlrausch u. Henning) 12. — Neues Prod. des Aktiniums (Hahn) 96. — Wrkg. v. Ra- und anderen Salzen auf Gelatine (Rudge) 96. — Radioaktivität der Ra-Salze (Boltwood) 215. 592. — α-Strahlen des Ra (Bragg) 303. — Einw. von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas u. Knallgas (Jorissen u. Ringer) 303. 592. 745. — Explosionsgefahr bei Ra und Undurchdringlichkeit des erhitzten Glases für Radiumemanation (Mercanton) 303. — Trennungen des Radiums C vom Radium B (v. Lerch) 411. — Erleichterung der sichtbaren elektr. Entladung durch Ra (Swinton) 491. — Ra-Präparat (Lieber) 579*. — Umwandlungszeiten von Radium A, B u. C (Bronson) 591. — Einfluss v. Ra-Strahlen auf das Leitvermögen der Elektrolyte (Sabat) 666. — Relat. Verhältnis von Ra u. Uran in radioakt. Mineralien (Rutherford u. Boltwood) 666. — Aufbewahrung von Ra-Emanation (Bergell) 938*. — Verzögerung der α-Teilchen des Ra beim Durchgang durch Materie (Rutherford) 947. — Absorption von α- u. β-Strahlen (Meitner) 1000. — Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums (Hahn) 1038. — Zerfallsprodd. des Ra in der Atmosphäre (Mache und Rimmer) 1287. — Radium (Fantuzzi) 1387. — Masse u. Geschwindigkeit der α-Partikeln von Ra und Aktinium (Rutherford) 1476. — Färbung von Didymglas durch $RaCl_2$ (Baskerville) 1810. — Siehe auch: Radioaktivität, S. V.

Blei.

Bleioxychloride (Ruer) 303. — Konst. von

Plumbaten (Bellucci u. Parravano) 1000. — Radioakt. Pb aus Pechblende (Danysz fils) 1039. — Modifikationen des PbO (Ruer) 1171. — Kaliumbleichloride (Lorenz u. Ruckstuhl) 1758.

Quecksilber.

Entstehung von Quecksilberoxychloriden (Dukelski) 217. — Isomorphismus des HgJ_2 mit ZnJ_2 u. CdJ_2 (Duboin) 592. — Einw. von Jod auf Quecksilberoxydul- u. -oxydsulfat (Brückner) 592. — Heterogene Katalyse u. ein neues Quecksilberoxyd (Bredig) 1039. — Konstit. v. Amalgamen (Mc Phail Smith) 1172. — Quecksilberchromate (Gawalowski) 1307. — Zwei Formen von HgJ_2 (Mascarelli) 1387. — Quecksilberbogen (Weintraub) 1758.

Silber.

Silberdioxyd u. -peroxynitrat (Watson) 97. — Silberoxyd und -suboxyd (Lewis) 97. — Elektrochem. Äquivalent des Ag (Guthe) 412. — Höhere Valenzstufen des Ag (Barbieri) 412. — Löslichkeit von AgCl, AgBr und Ag-Rhodanid bei 100° (Böttger) 598. — Silber und Schwefelsilber (Friedrich u. Leroux) 667. — Sulfür, Selenür u. Tellurür des Ag (Pélabon) 854. — Auslösung Ag-haltiger Reduktionsgemische durch kolloidal. Au (Zsigmondy) 855. — Atomgew. des Ag (Guye u. Ter Gazarian) 1288. — B. von Hydrosolen durch Ionenrkk. (Lottermoser) 1597. — Löslichkeit von AgCl in HCl u. NaCl-Lsgg. (Barlow) 1759.

Kupfer.

Rotes u. blaues kolloidales Cu (Paal u. Leuze) 97. — Kolloidales CuO (Paal u. Leuze) 97. — Zers. des $CuSO_4$ durch $CH_3 \cdot OH$ (Auger) 217. — Dest. des Cu (Moissan) 217. — Spektroskop. Studie an Lsgg. von Cu u. Co (Moore) 305. — Atomgewichtsbest. des Cu (Murmann) 598. — Einw. von Schwefel auf Lsgg. von Metallsalzen (Manuelli) 667. — Darst. von salzartigen Cu-Verbb. v. Eiweißspaltungsprodd. (Kalle & Co.) 726*. — Wrkg. starker H_2SO_4 auf Cu (Van Deventer) 1107. — Beständiges Kupferhydroxyd und bas. Salz $7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 5H_2O$ (Brochantit) (Habermann) 1288. — Kupfer u. Phosphor (Heyn u. Bauer) 1597. — Cuprosilicium (Lebeau) 1759. — Silicid des Cu; B. von in HF löslichem Si (Lebeau) 1759.

Wismut.

Organ. Doppelsalze mit $BiCl_3$ (Vanino u. Hartl) 98. — Wismut (Aloy u. Frébault) 305. — Peroxyde des Bi (Gutbier und Bünz) 306. 1172. — Darst. von kolloid. Bi_2O_3 enthaltenden Substanzen (Kalle & Co.) 725*. — Einw. von H_2O_2 auf Bi-Salze (Moser) 1039. — Einw. höherer Alkohole auf Bi-Salze; Darst. von Bi-Salzen mittels Wismutnitrat-Mannitlsg. (Vanino u. Hartl) 1180.

Polonium.

Polonium u. Radiotellur (Marckwald) 412. Absorption der α-Strahlen des Poloniums (Levin) 668. — B. von Sekundärstrahlen durch α-Strahlen von Polonium (Logeman) 1239.

Kadmium.

At.-Gew. des Cd (Baxter, Hines u. Frevert) 306. — Kristallformen von Cd_3Sb_2 u. $FeSb_2$ (Isküll) 1307.

Zinn.

Sulfide, Selenide u. Telluride des Zinns (Pélabon) 99. — Isomorphe Salze (Bellucci u. Parravano) 1000. — Verbb. von Stannisulfat mit Erdalkalisulfaten und $PbSO_4$ (Weinland u. Kühl) 1478.

Molybdän.

Halogenverbb. des Mo u. Wolfram (Rosenheim u. Koss) 18. — Reduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lsg. (Sand u. Burger) 217; des Molybdändioxyds durch Bor u. Verb. des Bors mit Mo (Binet du Jassonneix) 668. — Darst. v. Molybdänsäuredihydrat (Rosenheim) 1240; von geschmols. Mo (Biltz u. Gärtner) 1598. — Abnorme Erniedrigung der Umwandlungstemp. bei Mischkristallen (Boeke) 1598.

Wolfram.

Ferrowolframate (Vigouroux) 99.

Titan.

Rkk. des dreiwertigen Ti (Grossmann) 1239. — Dest. von Ti u. Temp. der Sonne (Moissan) 1810.

Vanadin.

Elektrolytische Darst. von Vanadosalzen; Vanado- u. Vanadisalze (Marino) 1040. — Uran-Vanadiummetalle; Elektrolyt. Darst. von Vd (Gin) 1172. — Einfluß

starker Magnetfelder auf Funkenspektra von Vd, Pt u. Ir (Purvis) 1478.

Niob.

Halogenoxalze von $NbOCl_3$ u. Nioboxybromid (Weinland u. Storz) 1478.

Tantal.

Ta u. Tantallampe (v. Bolton) 1173. — Atomgew. des Ta (Hinrichsen u. Sahlbom) 1388.

Gold.

Dest. von Au, von Legierungen des Au u. Cu, sowie des Au u. Sn; Darst. von Cassius' Purpur (Moissan) 220. — Lösungsmittel für Gold (Moir) 220. — B. kolloidaler Au-Lagg. mittels äth. Öle (Vanino u. Hartl) 307. — Geschichte des kolloidalen Au (Vanino) 746. — Amikroskop. Goldkeime (Zsigmondy) 854. — Goldchlorid-Chlorwasserstoff (Schmidt) 855. — Verbb. des NH_3 mit Goldchlorür, Goldbromür und Goldjodür (Meyer) 856. — Elektrolyt. Fällung des Au aus Cyanidlagg. (Neumann) 1040. — Physikalisch-chem. Unterss. über Ag u. Au (Cohen u. Van Heteren) 1040.

Platin.

Einw. der H_2SO_4 auf Pt (Quennessen) 220. 1041. — Katalyt. Wrkgg. v. Pt-Schwarz (Loew u. Asō) 492. — Darst. des Hydroxylplatidiaminsulfats (Tarugi) 492. — Äthyliden- u. Propylidendiaminverbb. des Pd (Gutbier u. Woernle) 1479.

Palladium.

Einfluſs eines starken Magnetfeldes auf die Funkenspektren von Pd, Rh, Ru (Purvis) 1479. — Feste Lagg. bei der Dissociation von Palladiumoxydul und CuO (Wöhler) 1759.

Iridium.

Ir-K-Doppelsulfat, $Ir_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ (Delépine) 418. — Einw. von h. H_2SO_4 auf Pt- u. Ir-Salze bei Ggw. v. $(NH_4)_2SO_4$ (Delépine) 1760.

Osmium.

Sieden des Os, Ru, Pt, Pd, Ir u. Rh (Moissan) 220.

Legierungen.

Legierungen des Mg mit Ag (Shemtschushny) 100. 414; des Zn mit Sb (Shemtschushny) 100. 414. — Probe an Au-Legierungen (Smith) 100. — Metallographie der Eisenkohlenstofflegierungen (Goecke) 220. — Legierungen von Cu u. Cd (Sahmen) 221. — „Spezial"messing (Guillet) 221. — Legierungen von Al u. Bi, sowie Al u. Sn (Gwyer) 222. — Mikrostruktur von Messing (Hudson) 307. — Konstitution von NH_4-Amalgam (Rich u. Travers) 307. — Blei u. Silber (Friedrich) 418. — Silber und Arsen (Friedrich u. Leroux) 414. — Legierungen des Pb u. Ca (Hackspill) 856; des Mn u. Mo (Arrivant) 857. 1678. — Elektrolyt. Korrosion v. Bronzen (Curry) 1041. — Verbb. von Mn mit Si (Doerinckel) 1173. — Legierungen von Sb u. Th (Williams) 1173; von Au mit Bi u. Sb (Vogel) 1174; von Ag mit Th, Bi u. Sb (Petrenko) 1174. — Na-Pb-, Na-Cd-, Na-Bi- und Na-Sb-Legierungen (Mathewson) 1175. — FF. der Legierungen von Al mit Pb u. Bi (Pécheux) 1177. — Antimon-Cd-Legierungen (Treitschke) 1177. — Ferromagnetisierbare Mn-Legierungen (Take) 1479. — Amalgampotentiale (Sucheni) 1599.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Herabsetzung der Reaktionstemp. bei der Umsetzung organ. Chlorverbb. (Wohl) 222. — Wechselnder Affinitätswert einfacher Bindungen (Flürscheim) 290. — Verteilungsprinzip (Michael) 308. — Absorptionsspektren in Beziehung zur chem. Struktur farbloser u. gefärbter Substanzen (Hartley) 594. 1041. — Darst. organ. Verbb. durch elektrolyt. Oxydat. oder Reduktion (Farbwerke) 724*. — Organ. Chemie (Wedekind) 857. — Struktur u. Geruch bei organ. Verbb. (Woker) 1000. — Substit. bei aromat. Verbb. (Holleman) 1229. — Beziehung zwischen Fluoreszenz u. Konstit. (Francesconi u. Bargellini) 1240. — Wechselseitiger

Austausch organischer Komplexe (Meyer) 1807. — Mesohydrie (Oddo) 1811.

Kristallographie.

Kristallographie einiger organ. Verbb. (Jaeger) 325; (Ranfaldi) 669.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Explosive Verbrennung von KW-stoffen (Bone u. Drugman) 14. — Hexamethyläthan (Henry) 101. 493. — Durch Licht bewirkte Zers. des in Chlf. gel. Jodoforms (Szilárd) 223. — Isohexan u. ein neues Dodekan (Clarke u. Shreve) 308. — Einw. v. Cl auf Hexan (Michael u. Turner) 310. — Oxydat. v. KW-stoffen durch Ozon bei nied. Tempp. (Drugman) 594. — Verf., um Tetrachlorkohlenstoff mit W. mischbar zu machen (Stockhausen) 781*. — Darst. von s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan (Michel) 746. — Tetrabromkohlenstoff (Ponzio) 947. — Darst. v. Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen (Salzbergwerk Neu-Staßfurt) 1297*. — Darst. v. CH_2J u. C_2H_5J (Weinland u. Schmid) 1589*. — Trockene Präparate für Chloroformdarst. (Liebreich) 1789*.

Rk. gut getrockneter Mischungen v. KW-stoffen u. O (Bone u. Andrew) 14. — Addition v. HClO an Isobuten (Michael u. Leighton) 311. — Darst. v. Trichloräthylen aus s-Trichloräthan (Konsortium f. elektrochem. Ind.) 571*. — Wrkg. v. Na auf α,α-Dichlorpropylen (Smedley) 857. — Addition v. HClO an Verbb. mit Äthylenbindung (Henry) 1550.

Addition v. W. an Hexin-2 (Michael) 309. — Therm. Konstanten von Acetylen (Mixter) 414. — Verh. des Acetylens gegen hochfrequente elektr. Entladungen (Jackson u. Laurie) 857. — Rkk. von Acetylen mit sauren Hg- u. Ag-Lsgg. (Nieuwland u. Maguire) 947.

Alkohole und Äther.

Die Alkoholfunktion (Henry) 15. — Entwässerung v. Alkoholen (Elektrochem. Werke) 1666*.

Addition v. Halogenwasserstoffsäuren u. organ. O-halt. Substanzen (Mc Intosh) 101. — Molekulargröße organ. Verbb. in fl. Zustand (Carrara u. Ferrari) 224. — Elektrolyt. Darst. der Alkoholate u. Alkoholatcarbonsäureester (Szilárd) 594. — Verh. der Dämpfe v. Methylalkohol u. Acetaldehyd gegen elektr. Entladungen von hoher Frequenz (Jackson und Laurie) 858. 1041. — Darst. v. reinem A. und CH_3OH; deren DD. (Klason u. Norlin) 1480. — Molekulare Verbb. des $CaCl_2$ (Menschutkin) 1715. — Darst. des symm. Dichlormethyloxyds (Descudé) 1818. — Viskosität v. Systemen aus 2 fl. Bestandteilen (Getman) 1813.

Temp.-Erhöhung beim Mischen v. Chlf. u. Ä. (Rosenthaler) 101. — Thermochem. Satz Thomsens (Bose) 595. — Trichloräthyläther-1,2,2 (Oddo u. Mameli) 669. — Reinigung des Äthers (Guigues) 1109.

Zers. gemischter Fettäther durch HJ (Michael u. Wilson) 747. — Acetylchlorid u. HCl als Reagenzien zur Unterscheidung einatom. aliphat. Alkohole (Henry) 747.

Br als Reagens zur Unterscheid. v. primären, sekundären u. tertiären Alkoholen (Henry) 1109. — Alkoholgruppe C·OH (Henry) 1178.

Einw. v. HBr auf gesätt. primäre u. sekundäre Alkohole (Fournier) 1024. — Gewinnung v. Fuselöl u. dessen Bestandteilen (Ehrlich) 1790*.

Konstit. des aus Mannithexen dargestellten Hexylalkohols (Michael u. Hartman) 310. — Synthese v. halogenisierten tertiären Alkoholen mittels Organomagnesiumverbb. (Dalebroux u. Wuyts) 1179.

Synthese des Pentamethyläthylalkohols (Henry) 15. 493. 748. — Synthese v. Alkoh. mittels magnesiumorgan. Verbb. (Konowalow, Miller u. Timtschenko) 311.

Sekund. Alkohole des dichotomischen Oktans (Henry) 669. — Siedepunkte v. sek. u. tert. Alkoholen (Hinrichs) 1110.

Cholesterin (Windaus) 224. 415. — Anlagerung v. HCl an Cholesterin (Mauthner) 493. — Drehung einiger Cholesten- u. Cholestankörper (Mauthner) 595. — Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen (Lehmann) 858. — Verh. des Cholesterins gegen Licht (Schulze und Winterstein) 1242.

Stoffe mit 3 fl. Zuständen (Lehmann) 1599.

Redukt. der primären, ungesätt. Alkohole der Fettreihe durch Metallammoniumverbb. (Chablay) 669.

Einw. magnesiumorgan. Verbb. auf Crotonaldehyd (Reif) 15.

Hippokoprosterine (Gittelmacher-Wilenko) 1242. — Einw. von HCl auf Propenoxyd u. Propenalkohol (Michael) 1307. — Einw. von HCl auf Isobutenoxyd (Michael u. Leighton) 1308.

Darst. von disekund. Glykolen, Alkoholen.

R·CH(OH)·CH_2·R u. entspr. Ketonen (Bouveault u. Locquin) 1114.
Umwandl. sek.-tert. α-Glykole in Ketone u. Umlagerung des Hydrobenzoins (Tiffeneau u. Dorlencourt) 670.
Darst. des Pinakons (Holleman) 748.
Darst. des Chlorhydrins, des Oxyds u. eines ungesätt. Alkohols aus dem norm. diprimären Dekamethylenglykol (Alberti u. Smieciuszewski) 596. — Hydrierung von Acyloinen der Fettreihe (Bouveault u. Locquin) 1114. — Phenylurethan des Arnidiols (Klobb) 1248. — Bernsteinsäurepinakon (Henry) 1689. — Darst. von Alkoxyglykolen (Béhal u. Sommelet) 1791*.
Dest. von Glycerin (Garrigues) 731*. — Darst. von Aminoalkoholen (Farbenfabriken) 932*; von Diaminoalkylestern (Farbenfabriken) 933*.
Einw. von Diazomethan auf Äthylen u. Diallyl (Azzarello) 559. — Theorie der Verseifung (Marcusson) 1813.
Spaltung der lipoiden Substanzen durch Lipase u. die opt. Antipoden des natürl. Lecithins (Mayer) 498. — Verh. von Lecithin zu fettspaltenden Fermenten (Schumow-Simanowski u. Sieber) 1388.
Beständigkeit wss. u. alkoh. Lsgg. von Essigsäureanhydrid (Lumière, A. u. L., u. Barbier) 1042.
Kristallisierter, synthet. l-Idit (Bertrand u. Lanzenberg) 858.

Mineralsäureester.

Struktur der phosphorigen S. u. ihrer Derivv. (Arbusow) 748. 1689. — Gefrier- u. Schmelzpunkt des Nitroglycerins (Kast) 948. — Herst. schwer gefrierbarer Nitroglycerine (Will) 1000. — Organ. Nitrate (Klason u. Carlson) 1481.

Schwefel-, Selen- u. Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Abweichungen in den FF. von Amiden der aliphat. Sulfosäuren (Duguet) 494. — Darst. von Methionsäurechlorid (Farbenfabriken) 572*. — Sulfoessigsäure (Stillich) 751. 1001.
Thioxyfettsäureanilide (Beckurts u. Frerichs) 751. — Organ. Thiosäuren (Biilmann) 1111. — Desmotropie (Knorr u. Hicks) 1248. — Dithiocarbaminglykolsäure (Holmberg) 1808.
Kristallform von Chloroplatinaten von Sulfinverbb. (Aminoff) 1389.
Einw. von Se auf CBr_4 (v. Bartal) 948.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Nitrierung gesätt. KW-stoffe mit zwei Isopropylgruppen (Konowalow) 812. 813. — B. von aci-Nitroformester (Hantzsch u. Caldwell) 754. — Trinitromethan u. Triphenylmethan (Hantzsch) 755. — Aliphat. Polynitroverbb. (Meisenheimer u. Schwarz) 867. — Pseudosäuren in wss. Lsg. (Ley u. Hantzsch) 1389. — Einw. von verd. HNO_3 auf Halogenverbb. (Konowalow) 1552.
Synthese sek. gemischter Amine (Mulder) 15. — Verbb. von HgJ_2 u. Monomethylamin bezw. Aminen (François) 225. 494. — Synthesen von Aminen mittels fein verteilter Metalle (Mailhe) 417. — Konstitution der Nitrimine von Scholl (Angelucci) 859. — Elektrolyt. Darst. von Aminen (Boehringer & Söhne) 1539*. — Darst. von Methylamin aus NH_3 u. Methylsulfat (Burmann) 1716. — Fl. Methylamin (Gibbs) 1716.
Äthylendiammoniumdoppelsalze (Grossmann u. Schück) 1048. 1248.
Symmetr. Dimethylhydrazin (Knorr und Köhler) 1244.

P-, As-, Sb- etc.-Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Darst. organ. As-Derivv. (Auger) 101.
Darst. individueller magnesiumorgan. Verbb. (Tschelinzew) 16. — Thermochem. Unters. der Zers. von magnesiumorgan. Verbb. durch Wasser (Tschelinzew) 315; von magnesiumorgan. Ätherkomplexen durch Wasser (Tschelinzew) 315. — Bildungswärme halogenierter magnesiumorgan. Verbb. aus den Elementen u. Wärmetönung ihrer Darstellungsrk. aus halogenierten organ. Verbb. u. Mg (Tschelinzew) 315. — Monoätherat des $MgBr_2$ (Menschutkin) 417. 1481. — Ätherische Komplexe magnesiumorganischer Verbb. (Tschelinzew) 1483. — Einw. von Chlf. etc. auf die B. von Organomagnesiumverbb. (Reychler) 1718.

Aldehyde.

Verbb. von Thioschwefelsäure mit Aldehyden (Schmidt) 1010. — Darst. von Aldehyden (Béhal u. Sommelet) 1791*.
Kondensat. des Formaldehyds (Loew) 17. — Darst. eines wl. Zinkformaldehydsulfoxylats (Farbwerke) 723*. — Entw. v. gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem (Farbenfabriken) 1789*. — Methylenverbb. (Henry) 226. — Substit. des H durch Cl im Methylal (Descudé) 226. 1814. — Zerlegung von Formaldehyd durch stille elektr. Entladung (Russ) 227. — Einw. v. Al-Alkoholaten auf Aldehyde (Tischtschenko) 1309. — Form-

aldehyd aus Lagg. bei deren Einw. auf $KMnO_4$ (Frankforter u. West) 1809. — Aldehydisulfite u. Hydrosulfite (Bucherer u. Schwalbe) 1491.
Einw. primärer Amine auf Aldehyde (Rügheimer) 102. — Absorptionsspektra u. Konstit. der Phenylhydrazone einfacher Aldehyde u. Ketone (Baly und Tuck) 495. — Aldehydrot u. Hydrate von CO enthaltenden Verbb. (Colles) 1112. — Einw. von Mg-Amalgam auf Acetaldehyd (Tischtschenko u. Woronkow) 1556. — Einw. von Basen auf Chloralhydrat (Enklaar) 1814.
Aldehyde der Formel $R \cdot R_1 \cdot CH \cdot CHO$ (Darzens) 1297*. — Einw. von Al-Alkoholaten auf Aldehyde; Esterkondensation (Tischtschenko) 1552; v. Mg-Amalgam auf Isobutyraldehyd (Tischtschenko u. Grigorjew) 1555. — Methyläthylacetaldehyd u. Kondensationsprodd. (Neustädter) 1815.
Darst. des Glucosaminkohlensäureäthylesters u. sein Schicksal im Stoffwechsel des pankreasdiabet. Hundes (Forschbach) 755.
Redukt. von Formisobutyraldol u. sein Oxim (Böhm) 1817.
Kobaltidioximine (Tschugajew) 1390.

Ketone.

B. der Ketone (Haehn) 17. 18. — Ketoncyanhydrine (Ultée) 104. — Absorptionsspektra u. Konstitution der Isonitrosoverbb. (Baly, Marsden u. Stewart) 495. — Hypochlorit des Acetoxims (Ponzio) 949. — Konstitut. von Aceton (Taylor) 1042. — Saure Kondensat. des Acetons (Knoevenagel u. Beer) 1559. — Höhermolekulare Kondensationsprodukte des Acetons (alkal. Kondens. des Acetons) (Knoevenagel u. Blach) 1559.
Kondens. von Tiglinaldehyd mit Aceton (Dautwitz) 1112.
Individualität, Konstitution u. Rkk. des Pinakolins (Delacre) 496. 499. — Konstitut. des Pinakons u. des Pinakolins (Delacre) 499. — Synthet. Rkk. des Pinakolins (Henry) 596.
Einw. von Mg-Benzylchlorid auf Mesityloxyd u. Phoron (v. Fellenberg) 227.
Oxydat. von Acyloinen der Fettreihe; α-Diketone (Bouveault u. Locquin) 1115.
Pinakolinalkohole (Delacre) 499. 756. 1718. — Stickstoffderivv. des Acetylcarbinols (Palazzo u. Caldarella) 756. — Einw. von Na auf Estersalze von Fettsäuren. Acyloine $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R$ (Bouveault u. Locquin) 1113. — Mechanismus der B. von aliphat. Acyloinen durch Einw. von Na auf Estersalze (Bouveault und Locquin) 1113. — Acyloine der Fettreihe (Bouveault u. Locquin) 1113. — Sterische Behind. bei Derivv. des Pivaloins (Bouveault u. Locquin) 1115.

Säuren.

Darst. von Anhydriden der einbas. organ. SS. (Verein f. chem. Ind.) 469*. — Leitvermögen der Gemische v. Elektrolyten (Barmwater) 671.
Reaktionsfähigkeit einiger SS. in alkoh. Lsg. (Petersen) 228. — Permanganatreduktion. Kinetik der Permanganatameisensäurerk. (Skrabal und Preiss) 757. — Einw. einbas. Fettsäuren auf Ätherate; Verbb. des $MgBr_2$ und MgJ_2 mit einbas. Fettsäuren (Menschutkin) 1481.
Konstit. der Knallsäure (Jowitschitsch) 417.
Verdrängung von Acetyl durch CH_3 (Herzig u. Tichatschek) 104. — Orthobare D.D. von Acetonitril u. Propionitril bis zum krit. Punkt (Ter-Gazarian) 105. — Antikatalyt. Wrkgg. des W. (Bredig u. Fraenkel) 106. — Einw. von überschüss. W. auf Monochloressigsäure (Bevan) 106. — Merkuri-aci-nitroessigesteranhydrid (Scholl u. Nyberg) 418. — Difluorchloressigsäure (Swarts) 499. — Darst. organ. Säureanhydride (Sommer) 79*. — Gewinnung von Essigsäure durch Dest. von wss. Essigsäure (Marckwald) 834*. — Gechlorte Derivv. des Diacetamids (Finger) 1115. — Fälle von Katalyse, die sich der Eulerschen Theorie unterordnen (Kremann) 1246. — Verseifung von Estern mehrwert. Alkohole (Abel) 1246. — Abspalt. der Acylgruppen bei Estern mehrwert. Alkohole durch OH-Ionen (Kremann) 1891. — Rk. zwischen $AgNO_3$ u. organ. Halogenverbb. (Euler) 1483. — Darst. v. Bromdialkylacetamiden (Kalle & Co.), 1693*. — Verbb. des $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Säurederivv. (Menschutkin) 1719. — Pseudodiazoacetamid (Curtius, Darapsky u. Müller) 1826.
Opt.-aktive α-Brompropionsäuren (Ramberg) 1560.
Einw. von Mg auf Bromisobuttersäureester (Salkind) 315; von Mg auf Ester bromsubstit. SS. u. auf ein Gemisch dieser Ester mit Aldehyden (Zeltner u. Reformatski) 316. — Fermentative B. u. Verseifung von Estern (Bodenstein u. Dietz) 1048.
Einw. von α,α-Dimethyl-β,γ-dibromsäuren auf Alkalicarbonate (Courtot) 1116.
Affinität einbas. ungesättigter Fettsäuren (Fichter u. Müller) 761.

Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Acetalsäureester und Homologe (Tschitschibabin) 758.
Synthese der β-oxyalkylierten, β-substit. Akrylsäurenitrile (Moureu u. Lazennec) 759.
Umwandl. von Ölsäure in feste Fettsäuren (Knorre) 989*. — Konstit. der Ölsäure u. Einw. von Ozon auf Fette (Molinari u. Soncini) 1392. — Ozonid der Ölsäure (Harries u. Thieme) 1394. — Bindung von Ozon durch Ölsäure (Weyl) 1560. — Spez. Induktionsvermögen von Lsgg. verschiedener Schwermetalloleate (Kahlenberg u. Anthony) 1818.
Wrkg. v. Metallhydrüren bei Reduktionen u. Zus. von Fetten u. Tranen (Fokin) 758. 1641.
Acetylenamide u. -nitrile (Moureu u. Lazennec) 759.
Einw. von nasc. unterjodiger Säure auf SS. mit Äthylencharakter (Bougault) 1117.
Darst. von Milchsäureestern und chem. reiner Milchsäure (Chem. Fabrik Güstrow, Hillringhaus & Heilmann) 470*. — Spaltung der Milchsäure durch Morphin (Irvine) 499. — Molybdän- u. Wolframmilchsäure (Hendersen) 760.
Stereoisomerie bei unsätt. α,β-acykl. SS. (Blaise u. Bagard) 106.
Dehydratation der β-Alkyloxypivalinsäureester (Courtot) 317. 318; (Baise u. Courtot) 318; u. Umlagerung der Alkyle u. des Carboxyls (Blaise u. Courtot) 860. — Laktonisierung der α-dimethylierten, β, γ-ungesätt. SS. (Blaise u. Courtot) 859.
Zers. der Erdalkalioxalate durch wss. Lsgg. der Alkalisulfate (Cantoni) 419. — Chem. Kinetik in kons. H_2SO_4: Zerfall der Oxalsäure (Bredig u. Lichty) 596.
Dialkylmalonamide (Böttcher) 107. — Rk. von N_2O_3 mit Malonester (Curtiss) 320. — Löslichkeit der Malate der alkal. Erden in W. (Cantoni u. Basadonna) 1246. — Zers. des Malonsterchlorids (Leuchs) 1894. — Kondensationsprodd. von Dihydroaziden zweibasischer SS. (Bülow u. Weidlich) 1561.
Darst. von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren (Stearns & Co.) 79*. — Schwermetallsalze sehr schwacher SS.; Darst. kolloidaler Metalloxyde (Ley u. Werner) 419. — Isobernsteinsäure (Meyer u. Bock) 499. — Halogenierte aliphat. Säuren (Lossen) 1179. — Succinimid-Nickelderivv. (Tschugajew) 1484. — Darst. von Bernsteinsäure u. ihrer Alkylderivv. (Higson u. Thorpe) 1561.
Elektrolyse von Salzen der $\beta\beta'$-Dimethylglutarsäure (Walker u. Wood) 18.
Elektolyt. Zers. der Adipinsäure (Vanzetti) 321. — Darst. der Adipinsäure (Rosenlew) 420. — Adipinsäureanilid (Bödtker) 1247.
Elektrolyse des dipropylmalonäthylestersauren K (Crichton) 500.
Brom- u. Hydroxyderivv. der $\beta,\beta,\beta',\beta'$-Tetramethylsuberinsäure (Wood) 19.
Derivv. der Sebazinsäure (Krafft) 420.
Fumar- u. Maleïnsäurechlorid u. Derivv. (Van Dorp, W. A. u. G. C. A.) 19.
Ungesätt. Säuren (Fichter) 1819.
α,γ-Dimethyl- und α-Äthylitakonsäure (Fichter u. Schlaepfer) 20.
Glutakon- und Akonitsäure (Ruhemann) 421; (Rogerson u. Thorpe) 761. — β-Methylglutakonsäuren (Fichter u. Schwab) 761.
Darst. disubstituierter Glycidsäuren (Darzens) 1298*.
Drehungssteigerung u. Umkehrung; komplexe Molybdän- und Wolframmalate (Grofsmann u. Pötter) 1485.
Kondensat. des β,β-Dimethylglycidesters mit Na-Malonester; Synthese der Terebin- u. Brensterebinsäure (Haller u. Blanc) 421.
B. von Akonit- u. Citrazinsäure u. ihrer Alkylderivv.; Konstit. der Akonitsäure (Rogerson u. Thorpe) 20. — Umwandlungen des Dicarboxyakonitsäuremethylesters (Anschütz u. Deschauer) 421.
Benzal- u. Toluylderivv. der Oxysäuren (Alberda Van Ekenstein u. Blanksma) 22. — Sb-Tartrat $C_4H_3SbO_6$ u. Äthylester (Bougault) 107. — B. saurer Salze in alkal. Lsg. (Benrath) 229. — Katalyt. Racemisierung (Winther) 1673. — Darst. von Weinstein aus Ca-Tartrathaltigem Material (The California Products Compagny) 1790*.
Verseifung des Citronensäureäthylesters (Mieli) 762.
Synthesen mit d-Gluconsäure (Paal und Hörnstein) 1182.
Synthesen mit d-Galaktonsäure (Paal u. Weidenkaff) 1183.
Umformungen der Salze der Brenztraubensäure (de Jong) 762. — Einw. von Urethan auf Brenztraubensäure u. Derivv. (Simon) 1184. — Methyläthylbrenztraubensäure und Derivv. (Locquin) 1824.
Xanthophan- u. Glaukophansäure (Liebermann) 422.
Derivv. des Propionylpropionsäureesters (Emmerling u. Kristeller) 861. — Verh. von Carbonsäuren gegen Phenylisocyanat (Dieckmann u. Breest) 1247. — β-Äthoxymethakrylsäure (Emmerling und Kristeller) 1563.

Einw. von $NH_2 \cdot OH$ auf Acetylmalonester (Palazzo u. Salvo) 885.
Einw. von $NH_2 \cdot OH$ auf Diacetylmalonester (Palazzo u. Carapelle) 885.
Darst. von Acetondicarbonsäureäthylester (Ormerod) 1395.
Ester des Triacetsäurelaktons u. der Triacetsäure (Sproxton) 1044.
Äthylester der Acetonyloxal- u. Acetophenyloxalsäure u. Einw. v. Oxalester auf Acetanilid u. Homologe (Ruhemann) 1117.

Aminosäuren.

Spaltung racem. Aminosäuren mittels Hefe (Ehrlich) 501. 1118.
Verknüpfung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren (Morel) 671. — Phosphorwolframate einiger Aminosäuren (Barber) 763. — Einw. v. NaOBr auf Aminoverbb. (Stuhetz) 1044; von NH_3 auf Diazoacetylglycinester (Isodiazoacetylaminoessigsäure) (Curtius u. Thompson) 1824.
Novain (Kutscher) 1395.
Cu- u. Ni-Salze v. Aminosäuren (Callegari) 1118. — α,β-Diaminopropionsäure u. β-Thioglycerinsäure (Neuberg u. Ascher) 1119. — Synthese des Serins (Leuchs u. Geiger) 1896. — Spaltung des racemischen Serins (E. Fischer u. Jacobs) 1896.
Spaltung der Aminoisovaleriansäure in die opt.-akt. Komponenten (E. Fischer) 671. — Elektrosynthese von Oximinoäthern (Ulpiani u. Rodano) 949. — Opt. Isomere des Arginins und Ornithins (Riesser) 1720.
Spaltung des Leucinesters durch Pankreasferment (Warburg) 597. — Einw. von HNO_2 auf Lysin (Szydlowski) 1829. — Hydrierung der Oximinoester u. Synthese eines neuen Leucins (Bouveault u. Locquin) 1829.
Überführung von Eiweifscystin in α-Thiomilchsäure (Friedmann u. Baer) 764.
α,α_1-Diaminoazelainsäure, α,β-Diaminobuttersäure u. α-Oxy-β-aminobuttersäure (Neuberg) 764.
Dioximinobernsteinsäureäthylester (Wahl) 597. — Veresterung der inakt. Asparaginsäure (Wegscheider u. Frankl) 1002.
Drehungsvermögen des Glutamins (Schulze) 1811.
B. von Dipeptiden bei der Hydrolyse der Proteïne (E. Fischer u. Abderhalden) 424. — Polypeptide (E. Fischer) 1397.

Kohlehydrate.

Nitroverbb. der Kohlehydrate (Hough) 938*.
Benzalderivv. der Zucker u. Glucoside (Alberda Van Ekenstein u. Blanksma) 23. — Alkylierung der l-Arabinose (Purdie u. Rose) 1045.
Einfluſs der Verdünnung u. der Ggw. anderer Zucker auf die Osazonprobe für Glucose u. Lävulose (Sherman u. Williams) 229. — Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung von Glucoselsgg. (Morse, Frazer u. Hopkins) 862. — Addition von Alkylhaloiden an alkylierte Zucker u. Glucoside (Irvine u. Moodie) 1401. — Alkylierung der Rhamnose (Purdie u. Young) 1045.
Best. des osmot. Druckes u. des Gefrierpunktes von Rohrzuckerlsgg. (Morse, Frazer u. Hoffman etc.) 863. — Löslichkeit von Saccharose in W. bei Ggw. von invertiertem Zucker (Pellet u. Fribourg 1722.
Hydrolyse der Raffinose mittels Citronensäure (Pieraerts) 24.
Melezitose u. Turanose (Tanret) 424. 1722.
Jodstärke (Padoa u. Savaré) 108. — Transformation der bei Verzuckerung der Stärke entstehenden Dextrine in Maltose (Fernbach u. Wolff) 229. — Verhalten der Stärke bei der Hydrolyse mit ziemlich konz. H_2SO_4 (Tollens) 424. — Einfluſs von Mineralverbb. auf die Verflüss. von Stärke (Wolff u. Fernbach) 1046. — Einw. von SS., Basen u. Salzen auf Verflüss. von Stärke (Fernbach u. Wolff) 1046. — Stärkesubstanzen (Malfitano) 1812. — Verflüss. des Stärkemehles u. der Stärke der Getreidekörner (Boidin) 1563. — Stärke u. ihre Verzuckerung durch Diastase (Maquenne u. Roux) 1727.
Konstit. der Zellulose (Green u. Perkin) 321. — Zelluloseacetate (Ost) 672. — Zers. der Nitrozellulose (Silberrad u. Farmer) 1046. 1723. — Dielektrizitätskonstante von trockenem Papier u. fester Zellulose (Campbell) 1184. — Pyroxyline (Haeussermann) 1830.

Derivate der Kohlensäure.

Konstit. des Kohlensuboxyds (Michael) 280. — Suboxyde des C (Berthelot) 1563.
Einw. von CO auf Wasserdampf u. von H auf CO_2 bei Rotglut. Anwendung dieser Rkk. auf vulkan. Erscheinungen (Gautier) 425. 1830.
Dissociationskonstanten schwacher Säuren (Bauer) 674. — Absorbieren von CO_2 durch Pottaschelauge (Qurin) 1370*. — Dissociation der CO_2 (Nernst u. v. Wartenberg) 1381. — Dampfdruck der CO_2 bei niederer Temperatur (Zeleny und Smith) 1486. — Temperatur fester CO_2

u. ihrer Mischungen mit Ä. u. A. bei verschiedenen Drucken (Zeleny, J. u. A.) 1728. — Verh. von CS_2 gegen nascierenden H (Gawalowski) 1248.
Synthese von Methylxanthogensäureäthylester (Fry) 501. — Rkk. zwischen Säurechloriden u. Kaliumäthylxanthogenat (Willcox) 949. — Platosalze v. S-haltig. organ. Säuren (Ramberg) 1402.
Verbb. des $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Derivaten der CO_2 (Menschutkin) 1840.
Isolierung d. reinen Harnstoffs aus menschlichem Harne (Lippich) 280. — Cyanacetylharnstoff und Derivate (Farbenfabriken) 1590*.
Isobutylhydantoinsäure; Nachweis v. Leucin (Lippich) 1312.
Kinetik der Umwandlung Thioharnstoff → Ammoniumsulfocyanid in verd. wss. Lsg. (Dutoit u. Gagnaux) 675. — Thiocarbamid als Lösungsmittel für Au (Moir) 854. 1486. — Thioharnstoffcuprosalze (Kohlschütter u. Brittlebank) 1568.
Benzolsulfomethylguanidin (Ackermann) 675. — Stereoisomerie beim Guanidin (v. Cordier) 1487.
Wrkg. der elektr. Entladung auf Cyan (Gaudechon) 675. — Darst. von Cyangas (Alcock) 1249.
Ferricyanide des Hg (Fernekes) 108. — Reduktion der blauen Eisencyanverbb. (Kohn) 321. — Bildungswärme d. Carbonylferrocyanwasserstoffsäure (Muller) 426. — Einw. des Lichtes auf $K_4Fe(CN)_6$ (Foster) 502. — Zerfall von Hydroxylamin in Ggw. von Ferrocyanwasserstoff; B. von kristallis. Eisencyanviolett und Nitroprussidsalz (Hofmann u. Arnoldi) 502. — Darst. von Cyanamiden (Mc Kee) 1046. — Unl. Chromicyanide (Van Dyke Cruser u. Miller) 1185. — Rkk. bei tiefer Temperatur (Cyanide) (Peters) 1312. — Darst. von Alkalicyaniden (Schmidt) 1670*.
Darst. von cyansauren Alkalien (Siepermann) 1669*. 1670*. — Konstit. d. Cyansäure (Palazzo u. Carapelle) 1723.
Verbb. von Metallrhodaniden mit organ. Basen (Grofsmann u. Schück) 1047. — Rhodanatochromammoniaksalze (Werner u. v. Halban) 1885.

Harnsäure und Derivate.

Einw. von Urethan u. Harnstoff auf Glyoxylsäureester. Synthese von Allantoin (Simon u. Chavanne) 598.
Einw. des Br auf α-Laktylharnstoff etc. (Gabriel) 766.
Darst. von Guanyldiäthylbarbitursäure (Chem. Fabrik von Heyden) 885*. — Darst. von Barbitursäure u. deren C-Alkylderivv. (Chem. Fabrik auf Aktien [Schering]) 887*. — Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren (Farbwerke) 80*; (Traube) 574*. 885*; (Einhorn) 725*; (Farbenfabriken) 1093*; (Wolfes) 1696*; (Merck) 1871*. 1792*. — CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren (Farbwerke) 984*. — CC-Dialkyliminobarbitursäuren (Merck) 985*.
Einw. primärer Amine auf Alloxantin (Möhlau u. Litter) 504.
Konstit. des Murexids u. der Purpursäure (Möhlau u. Litter) 508.
Oxydation von Harnsäure bei Ggw. von NH_3 (Denicke) 1565.
Darst. von Theobrominnatrium-Natriumformiat (Hoffmann-La Roche & Co.)885*.
Derivv. des Kaffeins u. die Rkk. seines Glyoxalinkernes (Brissemoret) 322.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Oktomethylen.

Totalsynthese von Isolaurolen u. Isolauronolsäure (Blanc) 108. — Einfachste Methen-KW-stoffe der verschied. Ringsysteme u. deren Abwandlung in alicykl. Aldehyde (Wallach) 599. — Additionsprodd. von Cyklopentadiën und Chinonen (Albrecht) 769. — Kondens. des Cyklopentadiëns (Thiele u. Balhorn) 1050. — Verbb. v. $HgCl_2$ u. Alkoholen mit Dicyklopentadiën (Hofmann u. Seiler) 1313. — Geschwindigkeit der chem. Umwandlung in der Polymethylenreihe (Menschutkin sen.) 1402. 1724. — Dicyklopentadiënderivate (Rule) 1408.
Synthese eines Diketons der Cyklobutanreihe (Wedekind u. Weifswange) 25.
Kampfersäure: Derivv. der Aminolauronsäure (Noyes u. Taveau) 27. — Struktur der Methronsäure (Trephiliew) 109. 770. — B. der Methronsäure (Schroeter) 230. — Einw. von Tribrompropan auf Na-Malonester (Perkin jun. u. Simonsen) 426.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Magnetoopt. Messung des Zustandes von Benzolderivv. (Kauffmann) 322. — Aromat. Substanzen mit 6 C-Atomen (Körner) 323.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

Doppelsalze von Jododerivv. mit $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ (Mascarelli u. de Vecchi) 27.

— Sechstes Nitrodibrombenzol (Körner u. Contardi) 323. — O-Hemmung der photochem. Chlorrkk. u. photochem. Induktion, Deduktion und Aktivierung (Luther u. Goldberg) 675. — Aromat. Fluoroverbb. (Holleman) 1330.
2-3-4-5-Tetrachlortoluol (Cohen u. Dakin) 1566. — Bildungswärme organischer Fluoroverbb. (Swarts) 1567.
Tribromxylole (Jaeger u. Blanksma) 1331.
Einw. v. Br auf Pseudocumol (Ciusa) 1053.
Derivate des tertiären Butylbenzols (Boedtker) 1724.
Oxydation substituierter aromat. KW-stoffe (Farbwerke) 1297*. — Darst. der Oxydationsprodd. v. aromat. KW-stoffen mit Methylgruppen etc. (Badische) 1589*.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Einfluſs von Zusätzen bei der Substitut. in aromat. Kernen (Holleman) 27. — Pseudosäuren (Euler) 28. 505; (Hantzsch) 324. 1313. — Nitrierung des s-Nitro-m-xylols (Blanksma) 29. — Neue Reduktionsstufe der NO_2-Gruppe (Heller) 513. — Nitrierung der Dibrombenzole (Holleman) 770. — Darst. der prim. Dinitro-KW-stoffe (Ponzio) 950. 1008. — Chem. Wrkg. des Lichts (Ciamician u. Silber) 1313. — Additionsprodd. von aromat. Nitroderivv. mit Hg-Halogenverbb. (Mascarelli) 1332.
Einfluſs von Substituenten im Trinitrobenzol auf die B. v. Additionsprodd. mit Arylaminen (Sudborough u. Picton) 31. — Redukt. aromat. o- u. p-Dinitroverbb. (Meisenheimer u. Patzig) 863. — Einführung v. NH_2-Gruppen in den Kern aromat. NO_2-Körper (Meisenheimer u. Patzig) 865. — Verbb. v. Trinitrobenzol mit aromat. Subst., die die Gruppe —CH=N— enth. (Ciusa) 1053. — Additionsprodd. v. Trinitrobenzolderivv. mit aromat. N-Substanzen (Ciusa u. Agostinelli) 1249.
Benznitrolsäure (Wieland u. Semper) 869.
Addition von Arylaminen mit aromat. Nitroverbb. (Jackson u. Clarke) 32. — Oxydat. der 2,4-Dinitroaniline mit CrO_3 (Mulder) 33. — Synthese alkylierter Derivate des 2,4-Dinitranilins u. der beiden Isopropyl-2,4,6-trinitramine (Mulder) 33. — Saure Phosphite prim. cykl. Amine (Lemoult) 110. — Geschwindigkeit der Autoracemisation v. opt.-akt. NH_4-Salzen (Goldschmidt) 231. 772; (Wedekind) 772. — Ringschlieſsung (R. Meyer), 505. — Einw. v. Chloressigestern auf Halogenmagnesiumderivv. des o-Toluidins (Bodroux) 778. — Löslichkeitsbeeinflussungen (Riedel) 869. — Einw. v. Säurechloriden auf Amingemische (Dains) 1186. — Kristallogr. Verh. v. in der NH_2-Gruppe subst. 1-2-4-Dinitroanilinen etc. (Jaeger) 1313. — Einw. v. Br auf Dimethylanilin (Jackson u. Clarke) 1487. — Geschwefelte Anilide der Malonsäure, Bernsteinsäure u. Phenylessigsäure etc. (Reissert u. Moré) 1567. — Verh. v. Alkyl am N gegen sd. HJ (Goldschmiedt) 1332. — Einw. v. Anilin u. Phenylhydrazin auf Aethurate; Verbb. v. $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Anilin u. Phenylhydrazin (Menschutkin) 1339.
Einfluſs der Substitution auf die B. von Diazoaminen u. Aminoazoverbb.: s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol (Morgan u. Clayton) 950.
Darst. v. Heranitrodiphenylaminen (Mulder) 34. — Tert. aromat. Amine (Haeussermann) 1488.
Einfluſs von Katalysatoren auf die B. v. Aniliden (Menschutkin) 325. — Nitrierung des Acetanilids (Holleman u. Sluiter) 778. — ω-Chloracetanilid u. Homologe (v. Janson) 1694*.
Einw. v. HNO_2 auf Monotolylharnstoffe, m-Xylylharnstoff u. Thiophenylharnstoff (Haager u. Doht) 510. — s-Nitro-a-methyl-b-phenylharnstoff (Scholl u. Nyberg) 778. — Hydrocyancarbodiphenylimid (Schultz, Rohde u. Herzog) 1250. — B. v. Benzoylbromphenylharnstoff bei der Darst. v. Benzbromamid (Moore u. Cederholm) 1251. — 1,3-Diphenylbarbitursäure u. Derivv. Synthese der 1,3-Diphenylharnsäure (Whiteley) 1404. — Kondens. v. Acetessigester mit Phenylharnstoff (Kiessling) 1569.
Acylthiocyanate (Hawthorne) 34. — Thio- u. Dithiocarbamidderivv. des Äthylenanilins u. der Äthylentoluidine (Davis) 111. — Organ. Thiocyanatsäuren und Derivv. (Dixon) 778. — Einw. v. Basen auf Thioharnstoffe (v. Walther u. Stenz) 1725. — Thiocyanate u. Isothiocyanate (Johnson) 1334.
Diphenylhydroxylamine (Wieland u. Gambarjan) 1251.
Chem. Wrkg. des Lichtes (Ciusa) 1054. — Einw. v. SO_2 auf Diazo-m-toluolchlorid od. -sulfat (Tröger u. Schaub) 1314. — Einw. v. SO_2 auf Diazobenzolsulfat (Tröger u. Franke) 1315. — Benzoldiazoniumperchlorat u. Phenylakridinperchlorat (Vorländer) 1404. — Diazoniumperchlorate (Hofmann u. Arnoldi) 1405. — Isomeres Diazoaminobenzol (Orlow) 1569. — Sulfosäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$

aus SO_2 und Diazo-m-toluol (Tröger, Warnecke u. Schaub) 1600; (Tröger, Berlin u. Franke) 1601.
Azoxyverbb. (Angeli u. Marchetti) 325.
o-Azoacetanilid (Niementowski) 511. — Elektrolyt. Redukt. (Farup) 676. — Fettaromat. gemischte Disazoverbb. des p-Phenylendiamins mit heterocykl. Seitenketten (Bülow u. Busse) 676. — Aromat. Azocyanamide (Pierron) 1054.
Darst. der quarternären Hydrazine (Franzen u. Zimmermann) 870. — Symm. sek. Hydrazine aus Antipyrinen (Knorr) 1245.

Se-, P-, As-, Sb-, Si-Verbindungen.

Oxydat. von Diphenyldiselenid (Stoecker u. Krafft) 426. — Selenverbb. (Taboury) 1119.
Grignardsche Rk. (Meyer u. Tögel) 508.

S-Verbb., Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Aromat. Sulfoniumbasen (Smiles u. Le Rossignol) 112. — Darst. aromat. Sulfinsäuren (Knoll & Co.) 469*. — Einw. von SO_2 u. $AlCl_3$ auf aromat. Verbb. (Smiles u. Le Rossignol) 870.
Alkaloidsalze der inakt. sek. Butylbenzolsulfosäure (Klages) 232. — o-Xylolderivv. (Stallard) 326. — Verh. der Sulfosäure in der Oxydationsschmelze (Graebe u. Kraft) 871. — Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters (Praetorius) 951. — Diazoderivv. gemischter aliphatisch-aromat. ω-Benzolsulfonylaminobenzylamine (Morgan u. Micklethwait) 1055. — Einw. von HNO_2 auf Arylsulfonyl-m-diamine (Morgan u. Micklethwait) 1120. — Redukt. von Sulfosäuren zu Merkaptanen mittels Alkalisulfhydrat (Schwalbe) 1315. — ω-Sulfosäuren u. ω-Cyanide v. aromat. Aminen (Bucherer u. Schwalbe) 1489. — Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure u. Redukt. entstehenden isomeren Säuren (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) 1536*.
Benzylsulfinsäure und Benzyldisulfoxyd (Fromm u. de Seixas Palma) 1602.
Isomorphismus von Te u. Se (Pellini) 427. 659. 1548.
Arylcarbithiosäuren (Houben) 1492.
Acylierung von Anilinsulfosäuren (Schroeter) 85. — Darst. aromat. Sulfamate (Seyewetz u. Bloch) 87. — Darst. einer 3,4-Dichloranilinsulfosäure (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) 479*.

Phenole und Phenoläther.

Einw. von o-Nitrobenzaldehyd auf Phenole (Zincke u. Siebert) 113.
Al-Phenolat (Cook) 114. — Destillationsverf. zur Best. von Hydrolyse (Naumann u. Müller) 1634. — Azophenole (Willstätter u. Benz) 1649.
Konstit. u. Körperfarbe von Nitrophenolen (v. Georgievics) 87; (Kauffmann) 428; (Hantzsch) 1408. — Verh. der Trinitrobenzolderivv. mit cykl. Aminen (Sommerhoff) 677. — Nitrophenolsulfosäuren (Gnehm u. Knecht) 872. 1315. — Redukt. von NO_2-Körpern durch Zinnhalogenüre (Goldschmidt u. Sunde) 1056. — Lösungsgleichgew. zwischen 2,4-Dinitrophenol u. Anilin (Kremann) 1122. — Einw. von tert. Butylchlorid auf p-Nitrophenolsalze (Spiegel u. Kaufmann) 1187. — Redukt. von Nitrokörpern durch alkal. Zinnoxydullsgg. (Goldschmidt u. Eckardt) 1406. — Verh. der aromat. Purpursäuren zu KOBr (Borsche u. Gahrts) 1604.
Dinitroanisidine u. ihre Diazotierungsprodd. (Meldola u. Stephens) 511.
Einw. von Chlf. u. NaOH auf Phenole in Acetonlsg. (Bargellini) 326. 1494. — Äther der Aminokresole u. ihrer Derivv. (Spiegel, Munblit u. Kaufmann) 1411.
Isomerien bei ar.-Thioverbb. (Hinsberg) 1004.
Einw. tert. Amine auf Tetrachlor-p-kresolpseudobromid (Zincke u. Hunke) 1254. — Tetrachlor-p-kresolpseudobromid (Zincke u. Böttcher) 1255. — Pseudophenole (Auwers) 1318.
Einw. von Br u. Cl auf Phenole: Substitutionsprodd., Pseudobromide u. -chloride (Zincke) 1253.
Aminophenolsulfosäure III (Schultz) 1641.
Nitrierung des Mono- u. Dibenzoyl-p-aminophenols (Reverdin u. Delétra) 115. — o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol (Cassella & Co.) 984*. — Di-o-phenetidindisulfosäure (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) 1224*. — Einw. von Benzylchlorid auf Aminophenole (Bakunin) 1413. — Oxydat. der Diaminophenole (Kehrmann u. Prager) 1605.
Einw. von Jodchlorid auf Brenzkatechin (Jackson u. Boswell) 327. — Darst. von Alkyloxyacetylverbb. des Guajakols, Kreosots etc. (Farbenfabriken) 478*. — Methylenbrenzkatechin u. Derivv. (Mameli) 1005. 1494. — Guajakolsulfosäuren u. Nitroguajakol (Paul) 1320. — 3,4-Diaminoguajakol (Fichter u. Schwab) 1606.
Abkömmlinge des Dicyanhydrochinons (Thiele u. Günther) 1258. — Thioderivv. von Hydrochinon u. dessen Chlorsubstitutionsprodd. (Badische) 1466*.
Verteilungssatz der Auxochrome (Kauffmann u. Franck) 1821.

Kernalkylierung bei Phenolen (Herzig u. Wenzel) 1836.
Einw. von Isoamylnitrit auf Pyrogallol (Perkin u. Steven) 328.
Dynam. Isomerie des Phloroglucins (Hedley) 115.

Chinone.

Reaktionsfähigkeit substit. Chinone (Stewart u. Baly) 38. — Chinonazin (Willstätter u. Benz) 1647.
Darst. von Indophenolsulfosäuren (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 477*.

Alkohole.

Redukt. aromat. Carbinole (Klages) 874.
Darst. aromat. Alkohole durch elektrolyt. Redukt. von SS. (Mettler) 1790*.
Benzoylalkylaminoäthanole (Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering]) 1226*.

Aldehyde.

Synthesen aromat. Aldehyde (Gattermann) 602.
Dialkylaminobenzaldehyde (Sachs u. Michaelis) 238. — Einw. von N_2O_4 u. HNO_2 auf Benzaldoxim (Ponzio) 328. 1494. 1607. — Einw. von W. auf Benzalcarbamidoxim (Conduché) 606. — Einw. von Oxyharnstoff auf Benzaldehyd; Benzalcarbamidoxim (Conduché) 606. — Einw. von NaOCl auf Aldoxime (Ponzio u. Busti) 232. 951. 1494. — p-Substituierte o-Nitrobenzaldehyde (Sachs u. Kantorowicz) 1322. — Hydramide (Fürth) 1837. — Verbb. des $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Aldehyden, Ketonen u. Acetalen (Menschutkin) 1838.
B. von Aldehyden aus Glykolen von Propenylverbb. (Balbiano u. Paolini) 122.
Konstit. u. Körperfarbe bei SS., Salzen u. Estern (Hantzsch) 1408.
Piperonal u. HCl: Dreiphasensystem aus 2 Komponenten (Moore) 1328.
Darst. der drei Phtalaldehyde (Thiele u. Günther) 774.

Ketone.

B. von Basen aus Acetophenon, Formaldehyd u. NH_4Cl (Schäfer u. Tollens) 429.
Umwandlungen des Phtalylacetylacetons (Bülow u. Deseniss) 511.

Säuren.

Imidbromide u. ihre Spaltung (v. Braun u. Müller) 235. — Chloride der o-Sulfobenzoesäure (Cobb) 329. — Überführung der Aldoxime in Säurenitrile (Borsche) 678. — Veresterung der Benzoesäure durch alkoh. HCl (Kailan) 777. — Löslichkeit von Benzoaten. Sr-Benzoat (Pajetta) 951. — Umkehrbare Rkk. bei organ. Säurederivv. (Biehringer u. Borsum) 1642. — Drehung der Menthylester der 3 isomeren Dinitrobenzoesäuren (Cohen u. Armes) 1648.
Elektrolyt. Redukt. aromat. Carbonsäuren (Mettler) 1418.
Einw. von Acetylbromid auf Benzylcyanid (Kunckell) 1261.
Einw. von NaOCl, Br u. C_2H_5ONa auf Hydroximtsäureamid (Weerman u. Jongkees) 778.
Einw. von PCl_5 u. PCl_3 auf substituierte o-Phenolcarbonsäuren (Anschütz) 331. — Einw. von Bzl. u. $AlCl_3$ auf Phenolcarbonsäurechloride (Anschütz) 336.
Phenylchlorothiocarbonate (Rivier) 1760.
Einw. v. PCl_5 u. PCl_3 auf substit. Salicylsäuren (Anschütz) 331; auf Methylsalicylsäuren, 2-Oxyuvitinsäure u. α-Oxy-β-naphtoesäure (Anschütz) 334. — Darst. des Salicylsäurementhylesters (Bibus u. Scheuble) 385*. — Darst. von Oxybenzoesäuren aus Kresolen (Friedländer u. Löw-Beer) 471. — Salicylsäuremonoglykolester (Badische) 934*. — Labile Isomerie bei Acylderivaten von Salicylamid (Mc Connan u. Titherley) 1415. — Darst. v. Acetylsalicylamid aus Salicylamid (Kalle & Co.) 1789*.
Mischbarkeit kristallisierter Phasen (Jaeger) 951.
Synthese der β-substit., β-oxyphenylierten Akrylsäureamide (Moureu u. Lazennec) 760. — Synthese der β-oxyphenylierten, β-substit. Akrylsäurenitrile (Moureu u. Lazennec) 760.
Derivv. des Brenzkatechinmethylenäthers (Medinger) 38.
Mol.-Gew. der Gallussäure (Ssabanejew) 116. — Darst. von Kondensationsprodd. der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff, bezw. Formaldehyd und Urethanen (Voswinkel) 469*. — Konstit. des Tannins (Dekker) 678. — Darst. eines Wismuttannats (Chem. Fabrik v. Heyden) 930*.
Rk. der Ellag- u. Flavellagsäure (Perkin) 235.
Nitrierung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols u. des p-Acetanisidins (Reverdin u. Bucky) 1187.
4-Aminophtalsäuredimethylester u. Acylderivv. (Bogert u. Renshaw) 116. — Acetyl- u. Benzoylderivv. des Phtalimids u. der Phtalaminsäure (Titherley und Hicks) 116. — Einw. von gemischten

Organomagnesiumverbb. auf Imide (Béis) 1494. — Veresterung der 4-Nitrophtalsäure (Wegscheider) 1841.
Derivv. des o-Nitromandelsäurenitrils (Heller u. Mayer) 512.
Einw. der Alkalihydrate u. -alkoholate auf ungesätt. Imide (Piutti) 1417.
Konstit. des Phenylangelikalaktons u. des Isoktenlaktons (Thiele und Wedemann) 779.
B. ungesätt. Ketolaktone aus α,β-Diacylcarbonsäureestern (Borsche u. Fels) 89. — Acetonylbenzoylessigester (Borsche u. Fels) 118.
Pechmannsche Farbstoffe (Kośniewski u. Marchlewski) 1189.
Spalt. v. Terephtalyldiacetessigester (Berend u. Herms) 1122.
Darst. der Hg-Salze der Cholsäure (Riedel) 385*. — Cholekampfersäure (Panzer) 607.

Aminosäuren.

Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte (Hantzsch) 679.
Phenylierungen bei Ggw. von Cu (Goldberg) 40. — Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure (Reverdin u. Delétra) 119. — Darst. von Aminobenzoesäurealkaminestern (Farbwerke) 471*. 472*. 473*; v. N-alkylierten o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern (Farbwerke) 472*. — Arylanthranilsäuren (Goldberg und Ullmann) 931*. — Affinitätskonstanten der Methylderivv. von p-Aminobenzoesäure u. Glycin (Johnston) 1006. — Methylderivv. von o- u. m-Aminobenzoesäuren (Cumming) 1007. — Einw. der Iminoäther auf Aminoester (Finger u. Schupp) 1124. — Alkylierung u. Arylierung der Anthranilsäure (Houben u. Brassert) 1418.
Darst. von Phenylglycin u. Homologen (Farbwerke) 1700*. 1746*.
Redukt. der Azoderivv. aromat. Oxysäuren mit Phenylhydrazin (Puxeddu) 1495. — Redukt. des 5-Aminoderiv. der Salicylsäure mit Phenylhydrazin (Puxeddu) 1058.
Synthet. Darst. von α-Aminosäuren (Zelinski u. Stadnikow) 41; (Bucherer) 236. — Phenylbuttersäuren u. ihre α-Aminoderivv. (E. Fischer u. Schmitz) 679. — Kondensation von Acetylennitrilen mit Aminen; Synthese von β-substit.-, β-aminosubstit. Akrylsäurenitrilen (Moureu u. Lazennec) 1842.
Einw. von Benzylamin auf α-Äthylcrotonat (Sani) 480. — o-, m- u. p-Jodhippursäure (Johnson u. Meade) 1419.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Einw. wss. Merkuriacetatlsg. auf Olefinverbb. (Balbiano) 119.

Kohlenwasserstoffe.

Styrylaminbasen und ihre Beziehung zu Ephredin und Pseudoephredin (Emde) 1420.
Synthese des Phenylallens (Klages und Klenck) 873.
Opt.-akt. Benzol-KW-stoffe (Klages und Sautter) 123.

Phenole und Phenoläther.

Einw. von Merkuriacetat auf Methylchavicol (Tonazzi u. Balbiano) 120.
Einw. von Merkuriacetat auf Anethol (Balbiano u. Nardacci) 120. — Anetholoxyd und Isosafroloxyd (Höring) 1228*.
Einw. von Merkuriacetat auf Methyleugenol u. -isoeugenol (Bernardini u. Balbiano) 120. — 5-Azoeugenole; Konst. v. Oxyazoverbb. (Oddo u. Puxeddu) 1191.
Isomerie bei Oxyazoverbb.; 5-Azoisoeugenol (Puxeddu) 1124. — Nitroisoeugenol (Puxeddu u. Comella) 1607.
Einw. von Merkuriacetat auf Safrol und Isosafrol (Paolini, Luzzi u. Balbiano) 120.
Einw. von Merkuriacetat auf Asaron (Cirelli u. Balbiano) 121. — Diisoapiol, Diisoeugenolmethyläther und Diasaron (Széki) 780. — Derivv. des Asarons (Széki) 780.
Einw. von Merkuriacetat auf Apiol und Isoapiol (Mammola, Paolini und Balbiano) 121. — β-Nitroisoapiole (Rimini u. Oliviari) 1125.

Ketone.

Methinammoniumfarbstoffe (Rupe u. Siebel) 1324. — Methinammoniumverbb. (Rupe u. Porai-Koschitz) 1761.
Einw. von Eisessig-Schwefelsäure auf β-Benzyl-β-styrylpropiophenon u. Derivv. (Bauer u. Breit) 124; von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R·CH:CH·CH:CH·CO·R (Ciusa) 1842.

Säuren.

Stereoisomere Zimtsäuren (Erlenmeyer u. Barkow) 42; (Marckwald u. Meth) 236. — Redukt. der Zimtsäure zu Cinnamen durch Mucedineen (Oliviero) 608. — Redukt. von α,β-ungesätt. Carbonsäureestern durch Al-Amalgam (Henle) 1051. — Erlenmeyer jun.s zimtsaure Salze

des Brucins (Marckwald u. Meth) 1198. — Anlagerung von Hydroxylamin an Zimtsäure. β-Hydroxylamino-β-phenylpropionsäure (Posner) 1607.
Residualaffinität des Cumarins bei der B. der Oxoniumsalze (Morgan u. Micklethwait) 337.
Darst. von Cumarincarbonsäureamiden (Merck) 724*.
Einw. von Phenylpropiolylchlorid auf Ketoverbb. (Ruhemann) 45. 236.
Rk. zwischen α,β-ungesättigten Nitrilen u. organ. Mg-Verbb. (Kohler) 46. — Cinnamenylparakonsäure (Bougault) 515. — Rk. zwischen ungesätt. Verbb. u. Organomagnesiumverbb. (Kohler) 1058.
Farbe der Fulgide etc. (Stobbe) 1762.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Ozonide v. hydroaromat. Verbb. u. Beständigkeit v. Ringsystemen (Harries u. Neresheimer) 1422.
Reduktion partiell hydrierter Benzole (Klages) 515. — Einw. von PCl_5 auf Trimethyldihydroresorcin (Crossley u. Hills) 780.

Alkohole.

Cyklohexanreihe (Freundler) 781.

Aldehyde.

Einfachste Methen-KW-stoffe der verschied. Ringsysteme u. deren Abwandlung in alicykl. Aldehyde (Wallach) 602.

Ketone.

Tautomerie des Cyklohexanons (Mannich) 48. — α-Chlorcyklohexanon (Bouveault u. Chereau) 125. — Verbb. der Cyklohexanonreihe. Isomere Formen des Cyklodimethylhexylamins (Wallach) 338. 608. — Synthese des m-Menthanon-2 u. -4 (Kötz u. Michels) 782. — Keton von der Zus. des Xylitons, $C_{12}H_{18}O$ (Knoevenagel u. Schwartz) 1556.

Säuren.

1-Methylcykloheryliden-(4)-essigsäuren (Perkin u. Pope) 236; (Marckwald u. Meth) 237. 788.
α,γ-Diketocarbonsäureester der Cyklopentan- u. Dicyklo-[0,1,3-]hexangruppe (Kötz) 788.
Hydrophtalsäuren (Abati) 876. — Umwandlung v. Dihydrophtalsäureanhydrid durch Wärme (Abati u. Contaldi) 876.
Synthese des Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylesters (Trephiliew) 110. 784.

Terpene, Kampfer und Harze.

Terpene.

Terpene (Pfeiffer) 608. — Terpene der finnländischen Fichten- u. Tannenharze (Aschan) 877.
Einw. von Mg-Methyljodid auf d-Limonennitrosochlorid (Tilden u. Shepheard) 517.
Synthese v. Menthenen (Wallach) 608. — Synthese des $\Delta^{3(9)}$-Menthens (Semmler u. Rimpel) 877.
Einw. von Merkuriacetat auf Pinen und Kampfen (Paolini, Vespignani u. Balbiano) 126. — Pinenderivv. (Leach) 480. — Darst. v. Pinenhydrochlorid (Chem. Fabr. Uerdingen, Lienau & Co., u. Naschold) 1694*. — Chlorhydrochloride v. Pinen u. Firpen (Frankforter u. Frary) 1843.

Terpenalkohole.

Veresterung von Alkoholen u. Phenolen (Houben) 49.
Nerol; Darst. aus Linalool (Zeitschel) 51. — Identität des künstl. u. natürl. Nerols (v. Soden u. Treff) 52.
Synthese des tert. Menthols des inaktiven Menthens (Perkin) 341. — Synthese des opt.-akt. Δ^3-p-Menthenols$^{(a)}$ u. des $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiens (Kay u. Perkin jun.) 842. — Doppelte Umsetzung zwischen Alkoholen u. zusammengesetzten Estern (Bruni u. Contardi) 517. 1845.
Darst. von Borneol u. Bornylacetat aus Pinenchlorhydrat (Houben) 49. — Asymmetr. Synthesen aus Brenztraubensäure-l-bornylester (Mc Kenzie u. Wren) 53. — Bornyl- u. Fenchylalkohole (Kondakow) 343. — Thioborneol u. andere S-halt. Derivv. des Kampfans (Borsche u. Lange) 518. 1325. — Thioborneol (Wuyts) 1261. — Bornylester der aromat. Monooxycarbonsäuren (Chem. Fabrik von Heyden) 1589*.
Neutrale Säureester aus Sandelöl (Knoll & Co.) 1093*.
Darst. von γ-, δ-, ε- etc. Glykolen aus den γ-, δ-, ε- etc. Laktonen (Semmler) 1194.

Terpenaldehyde und -ketone.

Darst. v. Pseudojononhydrat u. einer isomeren Verb. (Coulin) 723*.
Semicarbazone des Carvons (Rupe und Dorschky) 237. — Isocarvoxim; Konstit. des Carvolins u. Isomerisationsverlauf bei Oximen (Wallach) 340. 608. — Anlagerung von HCN an C-Verbb.: Cyandihydrocarvon (Lapworth) 608.
Konstitut. v. Umbellulon (Tutin) 952.
Verhalt. des Natriumamids gegen cykl.

Ketone. Konstit. der Derivv. des Fenchons u. Kampfenilons (Semmler) 878.
Prodd. der Einw. v. Natriumisobutylat u. -propylat auf Kampfer (Haller u. Minguin) 238. — Buccoblätterkampfer (Kondakow) 1763. — Darst. v. Kampfer aus Isoborneol (Boehringer u. Söhne) 1790*.
Dynam. Isomerie der stereoisomeren Halogenderivv. des Kampfers (Lowry) 784. — Dynam. Isomerie der Kampfersulfonderivv. (Lowry u. Magson) 784.

Terpenbasen.

N-Verbb. aus der Menthanreihe (Konowalow) 843.
Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon (Semmler) 1094*.

Terpensäuren.

Hydropinensulfinsäure, Hydropinencarbithiosäure u. Thioborneol (Houben u. Doescher) 1643.
Δ^4-4-Cyklogeraniumsäure (Merling) 1694*.
Einw. v. Na u. Jodmethyl auf Dimethylbutantricarbonsäureester (Perkin jun. u. Thorpe) 239. — Synthese der Kampfersäure (Perkin jun. u. Thorpe) 241.
Elektrodenredukt. der Kampfocarbonsäure zu Borneolcarbonsäure. Dehydroborneolcarbonsäure (Bredt) 785. — Einw. von Aminen auf Kampferoxalsäure (Tingle u. Robinson) 1423.

Ätherische Öle.

Natürl. Moschusaroma (Walbaum) 126. — Äth. Öle (Roure-Bertrand fils) 534; (Haensel) 1495; (Schimmel & Co.) 1496. — Rautenöl (Carette) 615. — Kadeöl (Pépin) 615. 1498. — Schwed. Terpentinöl (Kondakow u. Schindelmeiser) 680. — Öl der Frucht von Pittosporum andulatum (Power u. Tutin) 954. — Coniferenöle (Hanson u. Babcock) 1261. — Russisches Pfefferminzöl (Schindelmeiser) 1764. — Terpentin u. Terpene der Rottanne u. der Douglasfichte (Frankforter) 1844. — Öl v. Juniperus phoenicea (Rodié) 1845.

Harze.

Guttapercha von Palaquium Treubi (Jungfleisch u. Leroux) 241. 520. — Surinamena. Capaivabalsam (Van Itallie u. Nieuwland) 126. — Elemiharz (Vesterberg) 680. — Best. von Jalappa Scammonea (Pagniello) 786. — Einw. v. Phenolen u. Naphtalin auf Copale (Coffignier) 1262. — Balsam der Hardwickia primata (Weigel) 1426.
Amerikan. Kolophonium (Levy) 1825.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Additionsverbb. der aromat. KW-stoffe mit Polynitroderivv. (Bruni) 610. — Hydrazinderivv. der Diaminodiphenylmethanreihe (Finger) 1125.
Löslichkeit v. Triphenylmethan in organ. Fll., die mit ihm kristalline Verbb. liefern (Hartley u. Thomas) 954. — Darst. v. Triphenylmethan aus Chlf. od. Benzylidenchlorid u. Phenylmagnesiumbromid (Reychler) 1262.
Darst. v. Tetraphenylmethan (Freund) 430. — Kondensationsprodd. v. α-Naphtol u. Benzophenonchlorid (Shrimpton) 610.
Triphenylmethyl (Gomberg u. Cone) 1498. 1609; u. seine Haloidverbb. (Tschitschibabin) 1845.
Asymmetr. Diphenyläthylenoxyd (Klages u. Kessler) 53; u. Diphenyläthylenglykol (Paal u. Weidenkaff) 242.
1-3-Diphenylpropen (Dieckmann u. Kämmerer) 1263.
Spaltung von Naphtolbenzylamin in seine opt. Antipoden (Betti) 1614.

Basen.

Isopropyl-γ-stilbazol, m-Methyl-γ-stilbazol u. m-Methyl-α-stilbazol (Freund) 1826. — p-Nitroso-p-acetylaminodiphenylamin u. o-Sulfosäure (Cassella & Co.) 1788*.
Benzidin-Anilin-Kuppelung; Diphenylbisdiazoaminobenzol u. Diphenyldisazoaminobenzol (Vignon) 344. — Redukt. von Azobenzol etc. (Bodenstein) 479*. — Schwefelsaure Salze des o-Tolidins u. Titrierung des schwefelsauren Benzidins (Biehringer u. Borsum) 681. — Oxydation des Benzidins (Willstätter u. Kalb) 1645. — Griessche Benzidindisulfosäure (Schultz u. Kohlhaus) 1645.

Alkohole.

Wanderungen der Phenylgruppen bei Halohydrinen u. α-Glykolen (Tiffeneau) 430.
Darst. eines blauen Säurefarbstoffes der Triphenylmethanreihe (Aktienges. für Anilinfabrikat.) 645*. — Anilinfarben (v. Baeyer) 880.
Einfluß von Kernsubstituenten auf die Nüance des Malachitgrüns (Noelting u. Gerlinger) 242. — o-Hydroxylierte Triphenylmethanderivv. (Noelting u. Gerlinger) 244.
Konstitut. der Phenol- u. Hydrochinonphtaleïnsalze (Green u. King) 520. —

Mineralsaure Salze der Phtaleïnreihe (Heller) 681. — Existenz des Isopyrophtalons (Eibner u. Löbering) 787.
Rhodamine (Noelting u. Dziewoński) 1196.

Phenole.

Bromderivv. des p-Oxystilbens (Zincke u. Geibel) 1256.

Aldehyde und Ketone.

Synthese v. Aldehyden und Ketonen aus asymmetr. disubstit. Äthylenglykolen u. deren Äthern (Stoermer) 522.
Diphenylmethan- u. Xanthonreihe (Diels u. Rosenmund) 525.
Konstit. des Tribenzoylenbenzols (Michael) 344. — o-Nitrobenzophenon u. Reduktionsprodd. (Baeyer u. Gardiol) 881.
Phenylessigsäureketonfarbstoffe. Trioxydesoxybenzoin u. Derivv. (Noelting u. Kadiera) 245.
Hydrobenzoin (Klages) 526. — Elektrolyt. Oxydation (Law) 1427.
Synthesen im Sonnenlicht (Benrath) 246.
Dibenzalaceton und Triphenylmethan (Straus u. Ecker) 1427.

Chinone.

Konstit. des Cörulignons (Moir) 247.

Säuren.

Dimethyl- u. Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäuren (Severin) 247.
Darst. einer Di-o-anisidindisulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 479*.
Entwässerungsprodd. der Phenyl-o-nitrozimtsäure (Bakunin u. Parlati) 1499.
Zweikernige Systeme mit indirekt verbundenen Sechsringen (Kötz u. Kayser) 782.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Kondensationsprodd. des o-Phtalaldehyds (Thiele u. Falk) 775. — Abkömmlinge des Fulvens; Kondens. von Inden mit Aldehyden (Thiele u. Bühner) 954. — Abkömmlinge des Indenoxalesters (Thiele u. Rüdiger) 958.
Umlagerungerungen von Phtalidderivv. in Indandione (Eibner) 528.

Naphtalingruppe.

Konst. v. 1-2-Dinitrosonaphtalin (Ponzio) 1264.
Dibenzylnaphtalin (v. Boguski) 1197.
4-Brom-2-nitro-1(α)-naphtylamin (Meldola u. Dale) 881. — Derivv. von α-N-alkyliertem Naphtylamin (Meldola) 1614. — Sterische Behinderung in der Naphtalinreihe (Smith) 1764.
Darst. der Monoalphyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäuren (Kalle & Co.) 473*. — Darst. von 1-Diazo-2-oxy- u. 2-Diazo-1-oxynaphtalinsulfosäuren (Anilin- u. Extraktfabr. vorm. Geigy) 474*. — 5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure (Cassella & Co.) 1538*. — 1-2-Diazooxydnaphtalinsulfosäuren (Kalle & Co.) 1699*. — Überführung der 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Prod. (Kalle & Co.) 1745*. — Überführung von o-Diazooxynaphtalinsulfosäuren in höher sulfierte Prodd. (Kalle & Co.) 1745*. — Nitroderivv. der aus 1-2- u. 2-1-Aminonaphtolsulfosäuren erhältlichen Diazooxyde (Kalle & Co.) 1746*. — Darst. von 2-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure (Kalle & Co.) 1746*. — 2-Oxynaphtalin-1-azo-2-naphtol-4-sulfosäure (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Geigy) 1793*.
Kondens. von Benzophenonchlorid mit α- u. β-Naphtol (Clough) 248. — Darst. v. Aminophenolen (Sachs) 931*. — Beweglichkeit von Substituenten in β-Naphtolderivv. (Hewitt u. Mitchell) 1061. — Darst. aromat. Amine (Sachs) 1480. — peri-Aminonaphtol (Fichter u. Gageur) 1615.
Darst. von 1-Diazo-2-oxy- u. 2-Diazo-1-oxynaphtalin (Anilin- u. Extraktfabrik vorm. Geigy) 476*. — Monoalkylester des 1-4-Dioxynaphtalins (Badische) 984*.
5-Oxynaphtobenzaldehydin- und 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure (Cassella & Co.) 985*.
Verseifungsgeschwindigkeit v. Naphtalindinitrilen (Kaufler) 126. — Sulfoderivv. des Naphtalsäureanhydrids (Bargellini) 962.
Anlagerung v. Halogenen u. Perhalogenwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbb. (Hantzsch u. Denstorff) 1197.
Rk. zwischen β-Naphtol, Formaldehyd u. NH_2OH (Betti) 431.
Tetrahydronaphtoesäuren (Pickard u. Yates) 962. — Spaltung von ac-Tetrahydro-2-naphtol durch l-Menthylcarbimid (Pickard u. Littlebury) 1126. — Katalyt. Einw. v. Basen auf Verbb. der Δ^1-Dihydro-1-naphtoesäure (Pickard u. Yates) 1650.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

9-Äthylphenanthren (Pschorr) 1838.

Überführung von Morphenol in Trioxyphenanthren (Vongerichten u. Dittmer) 54. — Derivate v. 2- u. 3-Phenanthrol (Henstock) 1765.
Phenanthrenderivv. (Pschorr) 1827.
Chlorentziehung aus α-chlorierten Fluorenderivv. (Staudinger) 1500. — Diphenylenketen (Staudinger) 1500.
Kondensationsprodd. des Fluorens (Thiele u. Henle) 960.
Photoelektr. Effekt v. Anthracen (Pochettino) 1199. — Anthracenderivate (Badische) 1537*.
Kondensationen mit Anthranol (Padova) 682. — Darst. von Derivv. der Reduktionsprodd. des Anthrachinons (Badische) 834*. — Benzanthrone u. Derivate (Badische) 1787*. 1788*.
Hydroanthracenderivv. (Godchot) 248.
1,4-Anthrachinon (Lagodzinski) 55; (Liebermann) 249; (Haslinger) 1617. — Aldehyde der Anthrachinonreihe (Badische) 1371*.
Dianthrachinonimid (Farbenfabr.) 1225*. — 1-Aminoanthrachinon u. dessen am N substit. Alkyl- u. Arylderivate (Farbenfabriken) 1465*. — Arylaminoanthrachinone (Farbenfabriken) 1465*.
Darst. von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone (Farbenfabriken) 468*. — Darst. von Erythrooxyanthrachinon (Farbenfabriken) 471*. — Darst. von Anthrarufin u. Chrysazin (Farbenfabriken) 471*. Darst. von zur Überführung in p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone geeigneten NO_2-Körpern (Farbenfabriken) 474*. — Darst. von p-Dichlorchrysazin (Wedekind & Co.) 478*. — Darst. von chlorsubstit. Chinizarinen (Farbwerke) 478*. — Methylierung der Oxyanthrachinone (Graebe) 1336. — Verwandlung aromat. Ketone in Imine (Prud'homme) 1501. — Halogenderivate der β-Oxyanthrachinone (Wedekind & Co.) 1699*.
Oxyanthrachinonsulfosäure (Farbenfabrik.) 646*. — Alkylierte Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 987*.
Blaugrüner Säurefarbstoff der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 645*. — Grüne bis blaue Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbwerke) 645*. — Flavanthrenartige Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 647*. — Farbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 646*. 1795*; (Farbenfabriken) 1795*. — Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabr.) 1794*; (Badische) 1796*. — Farbstoffe der Gallocyaninreihe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 1796*. 1797*. — Gelber S-haltiger Farbstoff der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1797*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Indigogelb (Perkin) 1433.
Rinde u. Früchte von Aegiceras majus G. (Weifs) 127. — Extraktionsprodd. aus Solanum sodomaeum (Oddo u. Colombano) 127. — Konstit. von Salicin; Synthese des Pentamethylsalicins (Irvine u. Rose) 345. — Entgiftung des Solanins durch CO_2 (Hausmann u. Wozasek) 682. — Saponarin (Barger) 1062. — Solanin aus Solanum sodomaeum (Oddo u. Colombano) 1650. — Cerebron (Kitagawa u. Thierfelder) 1845.

Bitterstoffe.

Elaterin (Berg) 610; (Pollak) 1765. — Darst. von Aloe-Emodin (Oesterle) 882.

Gerbstoffe.

Gerbstoffe (Strauss u. Gschwendner) 249.

Farbstoffe, natürliche.

Natürliche Farbstoffe (Pfeiffer) 1766.
Derivv. des Brasileïns (Engels u. Perkin jun.) 432. — Formel des Curcumins (Jackson u. Clarke) 432. — Brasilin u. Hämatoxylin (Perkin jun. u. Robinson) 882; (Herzig u. Pollak) 1265. — Farbstoff im Safran (Decker) 962. — Bixin (Marchlewski u. Matejko) 1264. — Farbstoff der Wurzel von Datisca Cann. (Korczyński u. Marchlewski) 1265.

Blutfarbstoffe.

Photographie der Absorptionsbänder der Blutfarbstoffe (Lewin, Miethe u. Stenger) 396. — Blutfarbstoff (Buraczewski und Marchlewski) 527. — Wellenlängenbest. der photograph. Absorptionsbanden von Blutfarbstoffen (Lewin, Miethe u. Stenger) 611. — Einw. von NaF auf Methämoglobine (Moitessier) 788. — B. des Methämoglobins (Babel) 1009. 1846. — Fluoride u. Oxyhämoglobin (Vila und Piettre) 1063.

Verbb. unbekannter Konstitution.

Pipitzahoinsäure (Mc Connell Sanders) 432.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Furfurangruppe.

2-5-Dicarbäthoxy-3-4-diketotetrahydrofurfuran (Johnson u. Johns) 1488.

α,α'-Arylderivv. des Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfurans (Guyot u. Catel) 788.

Pyrrolgruppe.

Kondensationsprodd. v. Pyrrol (Plancher u. Ciusa) 1847.
Überführung v. Pyrrol in Pyrazolderivv. (Castellana) 1126.
Hydrierung von Pyrrol durch Ni (Padoa) 1502.
Beziehungen zwischen funktionellen Gruppen in entfernten Stellungen. Cykl. Imine (Blaise u. Houillon) 527. — Dekamethylenimin (Blaise u. Houillon) 1126.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dialkylaminobenzoylbenzoesäureester (Pérard) 882.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

B. u. Zers. des Indolkernes durch katalyt. Wrkg. des Ni (Carrasco u. Padoa) 683.
Diazoindole (Castellana u. D'Angelo) 1127. — Indoleninbase (Grgin) 1128. — Darst. u. Hydrierung von N-Methyl-β-naphtindol (Pschorr u. Karo) 1267.
Konstit. der aus dem p-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indolinbase (Konschegg) 55. — Oxydat. des Tryptophans zu β-Indolaldehyd (Ellinger) 683.
Darst. von Indoxyl u. Derivv. (Badische) 886*.
Herst. von fein verteilt. Indigo (Badische) 873*. — Redukt. von Indigofarbstoffen (Badische) 874*. — Darst. v. Indigo aus α-Isatinanilid (Rahtjen) 1095*. — Addition von Alkali an Indigo (Binz) 1129. — Molekulargröfse des Indigos (Beckmann u. Gabel) 1200; (Wichelhaus) 1651. — Indigweifspräparate (Farbwerke) 1296*. — Oxydationsprodd. von Indigotin (Perkin) 1484. — Darst. von Halogenindigweifs und Homologen (Badische) 1791*. — Beizenfärbende Farbstoffe der Indigoreihe (Farbwerke) 1799*. 1800*.

Azole.

Darst. von Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 886*. — Einw. von SO_2Cl_2 auf Pyrazol (Mazzara u. Borgo) 684. 1617. — Verb., erhalten durch Einw. von J auf Benzalphenylhydrazon (Ortoleva) 788. — Kristallograph. Verh. von 4-Chlorpyrazol (Viola) 1766.
Pyrazolinketone (Azzarello) 1180.
Azobenzolderivv. des Antipyrins u. Thiopyrins (Michaelis u. Schlecht) 346. — Gemischte Azoverbb. (Eibner u. Laue) 483. — 1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolonverbb. (Conrad u. Zart) 484. — Synthese der Pyrazolone (Moureu u. Lazennec) 484. 1766. — Phenazon oder Antipyrin (Gunn) 527. — 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-Additionsverbb. (Garelli u. Barbieri) 1339. — Kondens. von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen (v. Walther u. Rothacker) 1434. — Spontane Oxydation bei Ggw. von Benzaldehyd (Betti) 1617. — Chlor u. Bromhydrat des Pyramidons (Astre u. Aubouy) 1766.
Überführung der o-carboxylierten Azokörper in c-Oxyindazylderivv. (Freundler) 127. — B. von Indazylderivv. aus o-Hydrazobenzoesäure (Carré) 611.
Benzimidazole und deren Aufspaltung (Fischer u. Limmer) 1502.
Aufspaltung des Imidazol- u. Oxazolringes (Fischer) 250. — Affinitätsgröfsen cyklischer Basen (Dedichen) 254. — N-amidierte heterocykl. Verbb.: μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin (Franzen) 888.
Konstit. des Histidins (Windaus u. Knoop) 789.
Benzimidazole aus 2,4-Nitroaminodiphenylamin (v. Walther u. Kessler) 1435.
Kondens. von Rhodaninsäure mit Aldehyden (Bargellini) 962. — Einw. von Formaldehyd auf as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure u. B. von Benzothiazolen (Schmidt) 1009.
Angebliche Penthiazolderivv. (Gabriel u. Colman) 1271.
Dihydraxidchloride substit. Benzoesäuren u. der α-Naphtoesäure (Stollé u. Bambach) 791. — Dihydrazidchloride substit. Benzoesäuren u. ihre Umsetzungsprodd. (Stollé u. Weindel) 789.
Aziminoverbb. aus aromat. p-Diaminen (Morgan u. Micklethwait) 1339.
Einw. von Phenylhydrazin auf ungesätt. Disulfide. Synthese v. Triazolen (Fromm u. Schneider) 793.
Rk. zwischen Nitroformazyl, CS_2 u. KOH (Ormerod) 1437.
Ungesätt. Disulfide (Fromm) 702. — Dithiobiurete (Fromm u. Schneider) 793.
Tetrazolin (Ruhemann) 1130.

Pyrone und Pyrane.

Verbb. von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektr. Leitvermögen in Äthylbromid, Chlf. u. Bzl. (Plotnikow) 56. — Einw. von $NH_2 \cdot OH$ auf Dimethylpyrondicarbonsäureester (Palazzo) 885. — Einw. von Jodäthyl u. -propyl auf

das Dinatriumderiv. des Diacetylacetons (Bain) 1131.
Rk. von Säureanhydriden. SS. mit Pyrankern (Fosse) 611.
Einw. von NH_2·OH u. von α-Benzylhydroxylamin auf Trimethyloxykomensäureester (Azzarello) 885.
Benzocöroxoniumverbb. (Laube) 486. — Cöroxen etc. (Decker) 795.
α-Naphtoflavonol (Woker) 56.
Basizität des Xanthylsauerstoffs. Xanthyl-Metallhaloiddoppelsalze (Fosse u. Lesage) 527. — Einführung der Dinaphtopyryl- u. Xanthylgruppe in elektronegative Moleküle (Fosse u. Robyn) 885.
Chinoide Benzopyranolderivv. (Bülow u. Schmid) 256.
Konjugierte Dioniumringsysteme (Decker) 1437.

Pyridingruppe.

Dioximine etc. (Tschugajew) 1618.
Azofarbstoffe der Pyridinreihe (Baumert) 1504.
Chinolinsäureester (Kirpal) 798. — Struktur der β-Benzoylpikolinsäure (Kirpal) 799.
Redukt. von o-p-Dinitrophenylpiperidin (Spiegel u. Utermann) 1200. — Tert. u. quart. Basen aus Piperidin (Gabriel u. Colman) 1268. — Kondens. v. Acetondicarbonsäuren mit Benzaldehyd bei Ggw. von NH_3 (Petrenko-Kritschenko u. Zonew) 1619.

Chinolingruppe.

Chinolinchlorhydrat u. Einw. von Säurechloriden auf Chinolin (Eckstein) 346. — Brom-p-aminochinolin (Meigen) 886. — Umwandlung von Chinolin in Methylketol (Padoa u. Carughi) 1011. — Halogenderivv. des o-Toluchinons u. Nitro-o-chinolinaldehyds (Howitz u. Nöther) 1202.
Färbeeigenschaften der Kondensationsprodd. von Chinaldin mit Aldehyden (Noelting u. Witte) 1208.
Äther des Kynurins (Meyer) 528.
Chinonaphtalon (Eibner u. Löbering) 529.
Chinaldinsäure (Besthorn u. Ibele) 487. 1272.
NO_2- u. NH_2-Derivv. des α-Naphtochinolins u. ihre Oxydat. zu 7,8-Chinolindicarbonsäure (Haid) 612. — Einw. von Formaldehyd auf Tetrahydrochinolein (Weerman) 800. — Phenylnaphtochinolindicarbonsäure u. Derivv. (Simon u. Mauguin) 1505. — Dihydrophenylnaphtochinolindicarbonsäure (Simon u. Mauguin) 1678.
Darst. eines Oxydationsprod. des Alizarinblaues, bezw. v. salzartigen Verbb. jenes Körpers (Farbenfabriken) 470*. — Darst. von Benzanthronchinolinen (Badische) 578*.
Blaue Farbstoffe der Chinolingruppe (Farbwerke) 650*. 1095*.
Chinakridon (Ullmann u. Maag) 57. — 2,4,8-Trinitro-7-methylakridon (Cuttitta) 347. — Konstit. der Hydroxyde u. Cyanide der Akridin-, Methylakridin- u. der Phenanthridinjodmethylate (Tinkler) 347. — 9-p-Bromphenylakridine (Dunstan u. Stubbs) 801. — Überführ. von o-Nitro- u. o,p-Dinitrobenzylchlorid in Akridinderivv. (Baesner u. Georgiew) 887. — Synthese in der Akridinreihe (Baesner u. Gardiol) 1203. — Diakridine (Baesner) 1204. — Darst. von Akridin aus Akridon (Decker u. Dunant) 1205. — Oxychinakridin u. Phlorchinyl (Niementowski) 1437. — Dinaphtakridine (Senier u. Austin) 1505. — Methylierung von Chrysophenol (Dunstan u. Hewitt) 1679.
Umlagerung der quart. Ammoniumhydroxyde der Akridylpropionsäure (Schenk) 801.

Alkaloide.

Opiumalkaloide (Stern) 1205.
Akonitin u. Akonin aus Aconitum Napellus (Schulze) 128. — Alkaloide des Tabaks (Pictet) 684. 1619. — Isoconiin u. Synthese des Coniins (Ladenburg) 888.
Altes, verändertes Cocainchlorhydrat (Breteau) 129. 1132.
Konstit. v. Cinchonin u. Chinin (Legradi) 848. — Merochinen u. Konstitut. der Chinaalkaloide (Koenigs) 684. — Neues Chininsalz (Santi) 1205. — Kolloidaler Bestandteil des Strychnins (Brown) 1340. — Chininformiate (Guigues) 1620. — Verbb. v. Alkaloid-Chlorhydraten mit Metallchloriden u. entspr. Br-Verbb. (Christensen) 1680. — Chininester (Chininfabriken) 1792*. — Chininoxymagnesiumhaloide (Chininfabriken) 1792*.
Verhalten des Cotarnins gegen Grignardsche Lagg. (Freund u. Reitz) 488. — Opiumalkaloide; Konst. des Berberins u. Morphins (Faltis) 1011. — Apomorphin (Pschorr) 1332. — Halogenderivv. v. Morphin u. Codeïn u. deren Abbau (Pschorr) 1333. — Trioxyphenanthren aus Oxycodeïn (Knorr u. Hörlein) 1335. — Alkylnarceïne u. Alkylhomonarceïne (Tambach u. Jaeger) 1340. — Alkaloide der Columbowurzel (Gadamer) 1488; (Günzel) 1489. — Acetylierte Morphine (Knoll & Co.) 1539*. — Phtalsaure Salze des Cotarnins (Knoll & Co.) 1539*. — Abscheidung v. Morphin aus seiner

Lsg. in Glycerin (Gordin u. Harrison) 1620. — Bromalkylate der Morphinalkyläther (Riedel) 1698*.
β-Äthylcinchoninsäure u. α-Oxy-β-äthylcinchoninsäure (Mulert) 129.
Umwandl. des Ephedrins in Pseudoephedrin (Schmidt) 131. — Spaltung des Oblitins durch Bakterien (Kutscher) 613. — Hordenin (Léger) 889. 1847. — Ephedrin u. Pseudoephedrin (Emde) 1342. — Narceïn- u. Homonarceïnderivv. (Knoll & Co.) 1372*.

Azine.

Hydroazine (Tichwinski) 1620.
Darst. v. grünen bis blauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 647*.
Konstitut. der Farbammoniumbasen (Führer) 687. — Methylengrün (Grandmougin u. Walder) 1012.
Methylenazur (Bernthsen) 58.
Darst. v. 1-2-2′-1′-Anthrazin (Farbenfabr.) 725*.
Darst. v. 2-Thio-4,6-dioxyprimidin u. dessen C-Alkylsubstitutionsprodd. (Farbenfabr.) 386*. — Synthese v. Isobarbitursäure u. 5-Oxycytosin (Johnson u. Mc Collum) 889. — Einw. von K-Thiocyanat auf Imidchloride (Johnson u. Mc Collum) 1063. — B. v. Purinen aus Harnstoffpyrimidinen (Johnson u. Mc Collum) 1064. — 5-Nitrocytosin u. Reduktion zu 2-Oxy-5-6-diaminopyrimidin (Johnson, Johns u. Heyl) 1066. — 5-Mono- u. Dialkyl-2-imino-4-6-dioxypyrimidine (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering) 1465*. — 5-Äthylcytosin (Johnson u. Menge) 1507. — 5-Dialkyl-2-cyanimino-4-6-diiminopyrimidine (Farbenfabriken) 1695*. 1696*. — Cyanderivv. des Pyrimidins (Merck) 1698*. — 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2-6-dioxypyrimidine (Conrad) 1792*.
Synthesen der Ketochinazolinderivv. (Pawlewski) 58. — 3-Aminochinazolin und 3,3′-Dichinazolyl aus 6-Nitroacetylanthranil u. Hydrazinhydrat (Bogert und Seil) 687. — Darst. v. Chinazolin aus o-Nitrobenzaldehyd (Riedel) 1372*. — Synthese von 6-Nitro-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin aus 5-Nitroacetanthranil u. prim. Aminen (Bogert u. Cook) 1766.
Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine (E. Fischer u. Raske) 59.
Ein zweites α,δ-Dihydrochinoxalin (Ekeley) 60.
Oxydation des Naphtophenazins mit CrO_3 (Fischer u. Schindler) 441. — Mono- u. Diacetyldihydrophenazin (Schtscherbina) 1621.
Darst. v. Azinderivv. der Anthrachinonreihe (Farbenfabriken) 80*.
Konst. des Isorosindons etc. (Decker u. Würsch) 1206. — Sym. u. asym. Phenosafranine (Barbier u. Sisley) 1767.
Dihydrotetrazine (Ruhemann) 257. — 1-Amino-3-4-triazol; N-Dihydrotetrazin (Bülow) 1440.

Eiweifskörper.

Kyrine (Siegfried) 131. — Spaltprodd. des Spongins mit SS. (Abderhalden u. Strauss) 131. — Bei Spaltung der Eiweifskörper erhaltene Leucelne u. Glucoproteïne (Hugounenq u. Morel) 257. — Absorption von Gallussäure durch org. Kolloide (Dreaper u. Wilson) 442. — Darst. salzartiger Cu-Verbb. von Eiweifsspaltungsprodd. (Kalle & Co.) 572. — Einw. von verd. HCl auf Eiweifsstoffe (Swirlowsky) 614. — Einfluís neutraler Salze auf die pept. Spaltung des Eiweifses (Levites) 614. — P-Gehalt von Hühnereiweifs (Kaas) 802. — Labungsvorgang (Spiro) 803. — Einw. des Labferments auf Kaseïn (Petry) 803. — Tryptophan (Neuberg) 892. — Oxydat. d. Nukleïnsäure (Steudel) 1068. — Desamidokaseïn (Skraup u. Hoernes) 1206. — Desamidoglutin (Skraup) 1207. — Peptone aus Kaseïn (Skraup u. Witt) 1208. — Löslichkeit v. Globulin in $MgSO_4$-Lagg. (Galeotti) 1270. — Ionenkonzentration u. -giftigkeit in Systemen von Eiweifskörpern, Metallsalzen u. W. (La Franca) 1272. — Abbau v. Eiweifs (Dennstedt u. Hafsler) 1273. — Hydrolyse des Vitellins (Abderhalden u. Hunter) 1273. — Darst. v. Tyrosin aus Seide (Abderhalden u. Teruuchi) 1274. — Monaminosäuren des Glutens (Abderhalden u. Malengreau) 1274. — Aminosäuren der Schalenhaut des Hühnereies (Abderhalden u. Ebstein) 1274. — Glucoproteïne v. Lepierre (Galimard, Lacomme u. Morel) 1275. — Monaminosäuren des Keratins aus Eiern v. Testudo graeca (Abderhalden u. Strauss) 1275. — Spaltung v. Vitellin (Levene u. Alsberg) 1348. — Monaminosäuren v. Eiweifs aus Kürbiskernen (Abderhalden u. Berghausen) 1440. — Albumine des Eiweifses des Truthenneneies. Kristallinisches Albumin (Worms) 1508. — Verbb. des reinen Albumins (Mayer) 1621. — Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ bei vegetabil. Proteïnen (Osborne u. Harris) 1681. — Unlöslichmachen von Gelatine durch Formaldehyd (Lumière, A. u. L., u.

Seyewetz) 1847. — V. von Isoleucin im Kaseïn (Weitzenböck) 1848.

Kristalline Chitosanverbb. aus Sepienschulpen (v. Fürth u. Russo) 138. — Opt. Drehung u. D. alkoh. Gliadinlsgg. (Mathewson) 257. 1848. — Darst. v. tier. Leimstoffen (Ssadikow) 258. — Tierische Leimstoffe, Verh. gegen Salzlsgg. u. Säure (Ssadikow) 804. — Einw. v. Alaunen u. Al-Salzen auf Gelatine (Lumière, A. u. L., u. Seyewetz) 1069. — Spaltungsprodd. der Gelatine (Levene u. Beatty) 1769. — Spaltung der Gelatine mit 25 % ig. H_2SO_4 (Levene u. Beatty) 1769.

Nukleïnsäureeiweifsverbb.; Nukleïnsäure der Milchdrüse u. Kaseïnbildg. (Löbisch) 134. — Dem Tryptophan zugeschriebene Eiweifsreaktionen (Bardachzi) 258. — Nukleïnsäure aus den Spermatozoen des Harns (Inouye) 614. — Vom Ovalbumin herstammende Diaminosäuren (Hugounenq u. Galimard) 688. — Globulin der Milch (Laktoglobin) (Morochowetz) 963. — Nukleïnkörper des Schellfischeies (Levene u. Mandel) 1769.

V. Physiologische Chemie.

Physiolog. Chemie (Jolles) 348.

Ultramikroskop. Eigenschaften der Protoplasten (Gaidukov) 135. — Veränderung des Zellkernes durch kalkfällende Mittel (Loew) 529.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Unl. Alkaliverbb. in Pflanzen u. Humussubstanzen u. ihre Rolle bei der Pflanzenphysiologie u. beim Ackerbau (Berthelot) 259.

Frucht v. Capsicum annuum L. (Nestler) 259. — Inosit in Pflanzen (Soave) 1726. — Myelin, Myelinkörper u. potentielle fl. Kristalle des Organismus (Adami u. Aschoff) 1848. — HCN in Nandina (Dekker) 1276; im Pflanzenreich (Greshoff) 1571; (Hébert) 1850. — Rosaceen mit HCN (Guignard) 1653. — Ggw. v. HCN in wss. Destillaten v. Pflanzen (Fitschy) 1658. — Phaseolus lunatus; Nachweis v. HCN (Guignard) 1849.

Gehalt an Pentosan u. Methylpentosan in Vegetabilien (Sebelien) 135. — Die im Organismus an das Nukleoproteïd gebundene Pentosemenge; Pathogenese der chronischen Pentosurie (Mancini) 892. — Hemizellulosen (Castoro) 1441.

Indisches Gheddawachs (Buchner) 259. — Gelbes Wachs aus Annam (Bellier) 1860.

Öl aus den Samen der Beeren v. Rhamnus cathartica (Krassowski) 348. — Öl der Javaoliven (Wedemeyer) 1069. — Owalaöl (Wedemeyer) 1070. — Cholesteringehalt der Fette u. Erdöle (Rakusin) 1651.

Pflanzl. Lecithine (Marchlewski) 259.

Nach Citrone riechende Eisenrinde u. ihr äther. Öl (Baker u. Smith) 136.

Sekret v. Butyrospermum Perkii (Fendler) 259. — Latex der Kickxia elastica (Strunk) 689; v. Dyera Costulata (Tilden) 1844. — Harz v. Cochlospermum Gossypium (Robinson) 1652.

Phäophyceenfarbstoffe (Tswett) 529.

Chlorophylladsorptionen (Tswett) 892.

Samen u. Öl der Vogelbeeren (Van Itallie u. Nieuwland) 136. — Fischgiftwurzeln (Pabisch) 1509. — HCN-Gehalt der indischen Rundbohnen (Arragon) 1849. — Pfeilgifte aus Borneo (Pabisch) 1509.

Unters. v. Rinden (Mann u. Cowles) 1844. — Chemie der Gerstenspelzen (Seyffert) 1652.

Cyanbildung in Pflanzen; V. v. Phaseolunatin in Cassava (Dunstan, Henry u. Auld) 893; im gewöhnl. Flachs (Dunstan, Henry u. Auld) 893. — Giftigkeit der bittern Mandeln durch Erwärmen (Velardi) 963. — Solaningehalt der Kartoffeln (Wintgen) 963. 1571. — Ggw. u. Nachweis v. Cyanogen in Javabohnen etc. (Tatlock u. Thomson) 1012. — Best. des Syringins (Vintilesco) 1070. — Merremia vitifolia (Weehuizen) 1132. — Rhus Toxicodendron (Acree u. Syme) 1441. — HCN-lieferndes Glucosid im Samen v. Eryobotrya japonica (Hérissey) 1652. — Cyanbildend. Glucosid (Soave) 1726.

Verzuckerung durch Diastase (Maquenne u. Roux) 138. — Peroxydasen als spezifisch wirkende Enzyme (Bach) 260. — Malzextrakt (Maquenne u. Roux) 261. — Einfluſs einer starken Zuckerkonzentration auf die Arbeit der Endotryptase in abgetöteten Hefezellen (Gromow) 261. — Fettspaltendes Ferment der höheren Pilze (Zellner) 530. — HCN entwickelnde Stoffe des Phaseolus lunatus

(Kohn-Abrest) 689. — Herst. v. Reindiastase (Fränkel u. Hamburg) 804. — Rolle der Enzyme bei Umwandlung organ. P-Verbb. in keimenden Samen (Zaleski) 893. — Spezifische Wrkg. der Peroxydasen (Chodat) 894. — Tyrosingehalt der Keimpflanzen von Lupinus albus (Schulze u. Castoro) 963. — Eigenschaft der Diastasen (Duclaux) 1071. — Enzymat. Wrkg. des Rettigs (Saiki) 1275. — Wrkg. v. Lipase (Taylor) 1344. — Extrazellulare Oxydase (Raciborski) 1441. — Jodidrk. des Aspergillus niger (Raciborski) 1442. — Wrkg. proteolyt. Fermente auf Polypeptide (Abderhalden u. Schittenhelm) 1446. — Proteolyt. Fermente pflanzlicher Abkunft (Abderhalden u. Terauchi) 1446. — Peroxydasen (Bach) 1571. — Hydrolyt. Wrkg. der Maltase (Marino u. Fiorentino) 1654. — Stärke u. ihre Verzuckerung durch Diastase (Maquenne) 1727. — Lipase (Armstrong u. Ormerod) 1854. — Siehe auch: Katalyse, S. VI, sowie Tierische Enzyme, S. XXXIII.

Clavin, ein Mutterkornbestandteil (Vahlen) 690. — Alkaloide der Koka (de Jong) 804.

Drüsensekrete von Gold- u Silberfarnen (Zopf) 690.

Tomate u. Tomatensaft (Stüber) 136. — Heil- u. Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 136. 691. — Chemie des Fliegenpilzes (Zellner) 615. — Eukalyptus (Smith) 805. — Faserstoff des Zuckerrohrs (Prinsen-Geerligs) 805. — Kakaokeime (Greshoff) 1208. — Frucht von Chailletia Toxicaria (Power u. Tutin) 1209. — Zellmembran (König, Fürstenberg und Murdfield) 1442. — Mutterkorn (Kraft) 1571. — Olivenblätter (Canzoneri) 1573. — Gewebesubstanz des Zuckerrohrs (Pellet) 1727. — Sclerodermeen (Bamberger u. Landsiedl) 1850.

Pflanzenphysiologie.

Der lebende Organismus als chem. Agens. Photosynthese durch wachsende Pflanzen (Meldola) 137. — Anhäufung v. As in Früchten u. Pflanzen (Gosio) 691. — Chem. Vorgänge beim Erfrieren von Pflanzen (Gorke) 1443.

Einfluſs der Absorption von Zuckerarten auf die Keimung der Pflänzchen (Lubimenko) 580; der Temperatur auf die Eiweiſsers. und Asparaginbildung der Samen während der Keimung (Zaleski) 894. — B. von Homogentisinsäure beim Abbau des Tyrosins in Keimpflanzen (Schulze u. Castoro) 964. — Phosphorsäureverbb. der Gerste und deren Veränderungen während des Weich-, Mälz-. Darr- u. Maischprozesses (Windisch u. Vogelsang) 1573. — Wrkg. von Cu-Salzen auf die Keimung von Pennicillium (Le Renard) 1727.

Substitut. von K_2O durch Na_2O in der Rübe (Urban) 261. — Ab- u. Aufbau organ. N-Verbb. in den Pflanzen (Schulze) 692. — Vitalität u. Verdauung des Eiweiſses der Graminaceen (Bruschi) 1851.

Reizwrkg. von CaF_2 auf Phanerogamen (Asō) 531; von Mn- und Fe-Salzen auf Gerste (Katayama) 531; von Mn auf Reis (Nagaoka) 531; von NaF auf Gartenpflanzen (Asō) 531; von Mn auf die Keimung (Micheels u. De Heen) 805.

Anaerobe Atmung, Alkoholgärung u. Acetonbildung bei Samenpflanzen (Palladin u. Kostytschew) 616. 894.

Funktion der Kieselerde in der Ernährung von Cerealien (Hall u. Morison) 61. — B. von Anthocyan im Stengel der Gerste (Suzuki) 531.

Wachstum u. Reifen d. Persimmonen (Bigelow, Gore u. Howard) 531. — Gaswechsel einer grünen Pflanze bei Abwesenheit von CO_2 (Lefèvre) 964. — Radioaktivität der Pflanzen u. ihre Rolle bei deren Wachstum (Tarchanoff u. Moldenhauer) 1071. — Proteïnsubstanzen der Gerste (Schjerning) 1209. 1654.

Ein der Assimilationsfähigkeit bares grünes Organ (Friedel) 137. — Assimilator. Funktion des Karotins und das zweite Assimilationsmaximum bei F (Kohl) 442. — Bindung des atmosphär. N während der Zers. der von den Bäumen gefallenen Blätter (Montemartini) 616. — Mykorhizen u. Stickstoffernährung (Möller) 692. — Assimilation der CO_2 (Löb) 692. — Thermochem. Theorie der Assimilation (Fischer) 1573. — Veränderung der Chlorophyllassimilation mit Licht u. Temperatur (Lubimenko) 1727. — C-Assimilation grüner Pflanzen; photolyt. Zers. von CO_2 in vitro (Usher u. Priestley) 1851.

Hopfen (šatava) 616. — B. von Raffinose in Rüben (Herzfeld) 894. — B. u. physiol. Wrkg. der Pentosane in Pflanzen (Calabresi) 964. — Wechselseitige Beeinflussung von Nicotiana Tabacum u. N. affinis bei Pfropfung (Grafe u. Linsbauer) 1276. — B. der Alkaloide in Pflanzen (Pictet) 1574.

Cu-Wrkg. auf die Pflanze (Ewert) 137. — Mn u. die Entw. der Pflanze (Salomone) 532. — Schädl. Einw. von Acetaten u. Formiaten auf Pflanzen (Asō) 532. — Pflanzenveränderung (Slade) 532. —

Einw. von Ozon auf keimende Körner (Micheels u. Heen) 805. — Formaldehyd als Pflanzenschutzmittel (Köck) 1012.
Veränderung von N-haltigen Pflanzenbestandteilen bei Lichtabschluſs (Kiesel) 1443. — Einw. von Licht auf die Umwandlung des durch Pinus Pinea absorbierten Zuckers (Lubimenko) 1574.
B. u. Verteilung des äth. Öles bei einer perennierenden Pflanze (Roure-Bertrand fils) 533. 534; der Terpenverbb. im süſsfrüchtigen Orangenbaum (Charabot u. Laloue) 1851.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Gehalt des Eidotters an Lecithin (Manasse) 805. — Pathologisch-chemische Mitteilungen (Salkowski) 1851.
Best. der hämolyt. Wrkg. einwertiger Alkohole (Führer u. Neubauer) 137. — Viskosität des Blutes (Determann) 1071. — Ursprung des CO im Blut (Lépine u. Boulud) 1072. — Virtueller Zucker im Blut (Lépine u. Boulud) 1621. — Gehalt des placentaren Bluts an OH-Ionen. (Szili) 1684. — Hydroxylionengehalt des Diabetiker-Blutes (Benedict) 1685. — Glyceringehalt des Blutes (Tangl u. Weiser) 1685. — Dialyse des Zuckers des Blutes (Lépine u. Boulud) 1728. — Koagulierbarkeit des Leberblutes (Doyon, Gautier und Kareff) 1728. — Rk. des Blutes in verd. Luft (Aggazzotti) 1728.
Eiweiſsstoffe des Blutserums (Patein) 535. — Nukleoproteïd des Blutserums (Liebermeister) 1152.
Hämolysinbildung (Bang u. Forssman) 138. — Nd. bei Präzipitinrkk. (Welsh u. Chapman) 1728.
Antiamboceptoren (Browning u. Sachs) 1622.
Inhalt einer Chyluscyste (Schumm) 1770.
Gruppe N-haltiger Kohlehydrate (Offer) 806. — Zuckerabspaltende Substanzen in der Leber (Türkel) 1654.
B. von d-Milchsäure durch Autolyse tierischer Organe (Mochizuki u. Arima) 1448.
Wrkg. von Hypophysenextrakten auf die Niere (Schäfer u. Herring) 448. — Sog. Protagon der Niere (Panzer) 1276.
Fettsäuren des Cephalins (Cousin) 895. — Phrenosin u. Cerebron (Gies) 1346.
Entstehung optisch aktiver Fettsäuren in der Natur (Neuberg) 1152.
Lecithinzucker u. Jekorin; Verhalten des Zuckers im Blute (Mayer) 536.
Vitellin (Hugounenq) 261. — Sphingosin (Kitagawa u. Thierfelder) 138.
V. des Carnosins, Carnitins und Methylguanidins im Fleisch (Krimberg) 1072. — Muskeln, elektr. Organe u. Blutserum von Torpedo ocellata (Baglioni) 1133. — Einw. v. CO_2 u. A. auf Muskeln (Fröhlich) 1448. — Extraktivstoffe der Muskeln; Carnitin (Krimberg) 1444. — Mengenverhältnisse der Muskeleiweiſskörper (Saxel) 1655.
Rolle des NaCl in der histolog. Imprägnierung der Gewebe durch Ag (Achard u. Aynaud) 849. — Chem. Funktionen der Gewebe (Vignon) 1852.
Ursprung des Cholehämatins (Bilipurpurins) (Marchlewski) 537.
Knochenmark bei patholog. Affektionen (Wohlgemuth) 1770.
Toxische Basen im Harn (Kutscher u. Lohmann) 73. 1073. 1444; (Kutscher) 1445. — Aloeharn (Eschbaum) 139. — Purinkörper des Urins beim Schwein, Rind u. Pferd. Guaningicht der Schweine (Schittenhelm u. Bendix) 262. — V. von Aminosäuren im Harn der Kinder (Rietschel u. Langstein) 537; im n. Harn (Wohlgemuth und Neuberg) 895. — Trübung des Harns beim Kochen (Malfatti) 1133. — Methylguanid in im Harn (Achelis) 1445. — In A. unl., bezw. kolloidale N-Substanzen im Harn (Salkowski) 1622. — Heptose im Urin (Rosenberger) 1770.
Inversion von Milchzucker durch Lungengewebe (Riehl) 1277.
Freie HCl des Magensaftes (Dreser) 806. — Hydrogenionenkonzentration im Magen (Tangl) 1684.
Einfluſs der Autolyse auf den Pentosengehalt des Pankreas (Mitchell) 448.
Darmgase beim Menschen (Fries) 1073.
Wrkg. der Nährstoffe auf die Milchproduktion (Morgen, Beger u. Fingerling) 617. — Einfluſs emulgierter u. nicht emulgierter Nahrungsfette auf die Milchproduktion (Beger) 617. — Einfluſs fettreicher u. -armer Kraftfuttermittel auf die Milchsekretion bei verschied. Grundfutter (Fingerling) 617. — Fettin der Nahrung stillender Frauen und Wrkg. seiner Entziehung auf das Milchfett (Engel u. Plaut) 692. — P und Ca in Milch (Sikes) 1853.
Speichelabsonderung (Japelli) 1277.
Wrkg. der Radiumstrahlen auf Tyrosinase (Willcock) 138. Fettspaltendes Ferment im Sekret des kleinen Magens (Laqueur) 138. — Einfluſs der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase (Bach) 148. — Verteilung der Fermente des Nukleïnstoffwechsels (Jones u. Austrian) 262. — Vermeintl. Identität von Pepsin u.

Chymosin (Schmidt-Nielsen) 262. — Katalase (Lesser) 443. — Spaltungsvermögen von Leberhistozym u. einiger Enzyme auf Glucoside u. Alkaloide (Gonnermann) 617. — Essigferment (Alilaire) 618. — Wrkg. des Lichtes auf Fermente (Invertin) bei Abwesenheit v. O (Jodlbauer u. v. Tappeiner) 693. — Einw. von Bakterien auf Pepsin (Papasotiriou) 895. — Amylase u. Maltase des Pankreassaftes (Bierry u. Giaja) 964. — Enzyme, bes. Chymosin, in konz. elektr. Licht (Schmidt-Nielsen) 1134. — Proteolyt. Fermente der tierischen Organe (Abderhalden u. Hunter) 1275. — B. u. Zerss. v. Estern durch Pankreasdiastase (Pottevin) 1346. — Proteolyt. Wrkg. v. tierischen Preßsäften (Abderhalden u. Teruuchi) 1445. — Verh. v. Leucylphenylalanin, Leucylglycylglycin u. Alanylglycylglycin gegen Leberpreßsaft (Abderhalden u. Rona) 1446. — Diffusion v. Enzymen durch Zellulosemembrane (Vandevelde) 1509. — Reduktase der Milch (Smidt) 1655. — Einw. der Galle auf die Fermente des Pankreas (v. Fürth u. Schütz) 1655. — Labferment bei Hunden mit Pawlowschem Nebenmagen (Blum u. Boehme) 1656. — Koferment des Hefesafts (Harden u. Young) 1853. — siehe auch: Katalyse, S. VI, sowie: Pflanzliche Fermente, S. XXXII.

Tierische Toxine als hämolyt. Gifte (Sachs) 537. — Schlangengifte u. ihre Antitoxine (Morgenroth) 618. — Oxydationsprozesse in der lebenden Zelle (Bach) 895. — Toxine u. Antitoxine (Madsen u. Noguchi) 1770; (Noguchi) 1771. — Toxolecithid des Bienengiftes (Morgenroth u. Carpi) 1854.

Gehalt des Kotes an freier Cholalsäure (v. Oefele) 139. — Bakteriengehalt von Fäces (Lissauer) 1012. — V. v. Gallensäuren in den Fäces (Ury) 1682. — Flüchtige N-Verbb. im menschlichen Kot (v. Oefele) 1682. — Phosphorgehalt v. Fett aus Fäces (Long u. Johnson) 1854.

Körperflüssigkeiten v. Seetieren (Baglioni) 1682.

Tierphysiologie.

Arsengewöhnung (Hausmann) 693. — Einfluß der relativen Konzentration v. Calonen auf die Umkehr der polaren Wrkg. des galvan. Stroms auf Paramaecium (Bancroft) 1855.

Fermentimmunität (Hildebrandt) 537. — Einfluß der alkal. Rk. auf die autolyt. Vorgänge in der Leber (v. Drjewezki) 806. — Wrkg. v. frischem Hundepankreassaft (Mays) 1771. — Erepsin im Pankreas (Mays) 1771.

Befruchtungsvorgang (Loeb) 808. — Hemmung der toxischen Wrkg. hypertonischer Lsgg. auf das Seeigelei durch O-Mangel u. KCN (Loeb) 964.

Eiweißsparende Wrkg. des Asparagins bei der Ernährung (Müller) 61. — Nahrungsbedürfnis des Körpers (Benedict) 1078. — Ernährungsfragen (Hutchison) 1210. — Stoffwechsel bei unzureichender Ernährung (Schulz) 1846. — Nährwert des Glycerins (Knapp) 1510.

Regenerator von Fibrin u. relat. Gehalt verschied. Gefäßgebiete an dieser Substanz beim Hund nach der Defibrinierung (Doyon, Morel u. Kareff) 139. — Einflüsse der Injektion des Extraktes von Knochenmark des Schweines auf den Blutdruck von Hunden (Brown u. Joseph) 139. — Chem. Veränderung des Bluts nach Aderlässen (v. Hoesslin) 1184. — Einfluß v. alkoh. Getränken auf den Blutdruck (Bachem) 1847. — Säureintoxikation (Szili) 1684. — Hyperglobulin in den Höhen (Guillemard u. Moog) 1772. — Ggw. v. A. in normalem Blut u. Geweben u. die Wärmeproduktion (Ford) 1855.

Wrkg. der Leguminosen auf Harnsäure (Fauvel) 443. — Ausscheidung des Chlf. durch den Harn (Nicloux) 619. — Ausscheidung opt.-akt. Aminosäuren durch Harn 809.

Kaffeëndiurese (Frey) 1772. — Phlorhizindiurese (Frey) 1772. — Quecksilberdiurese (Frey) 1772.

Wrkg. des Kaffees u. Kakaos auf die Magensekretion (Pincussohn) 693. — Magensaftsekretion u. Darmfäulnis (v. Tabora) 1509.

Postmortaler Glykogenschwund in den Muskeln (Kisch) 139. — Chem. Bedingungen der Herztätigkeit, bes. von Limulus (Carlson) 443. — Darmgärung (Oppenheimer) 619. — Chemie der Phosphorleber (Wohlgemuth) 619. — Filtration durch tier. Membranen u. Salzgehalt des Blutes (Hertz) 693. — Einfluß der Muskelarbeit auf Zus. etc. der Organe des Tierkörpers (Rogozinski) 809. — Resorption von Methylenblau im Darm (Schmidt) 965. — Bakterielle Prozesse im Intestinaltraktus bei Anämie (Herter) 1347. — Funktionen des Duodenums etc. (Scheunert u. Grimmer) 1510.

Anaerober Abschnitt der intermediären chem. Prozesse in den Puppen von Calliphora (Weinland) 444. — Wärmetönung v. Enzymrkk. (Tangl) 1683.

Zelluloseverdauung im Blinddarm u. En-

zymgehalt des Cäcalsekretes (Scheunert) 62. — In Nahrungsmitteln enthaltene Enzyme u. ihre Mitwrkg. bei der Verdauung (Scheunert u. Grimmer) 62. — Pepsinverdauung (Mey) 63. — V. von Prolinglycylanhydrid bei der trypt. Verdauung der Gelatine (Levene u. Beatty) 263. — Fettverdauung u. -spaltung im Magendarmkanal (Umber u. Brugsch) 693. — Wrkg. synthet. Gallensäuren auf die pankreat. Fettspaltung (Magnus) 694. — Energieaufwand der Verdauungsarbeit (Cohnheim) 896. — Wrkg. des dem Tierkörper zugeführten Traubenzuckers u. die Verdauungsarbeit (Heilner) 896. — Natürl. u. künstl. Verdauung der Proteïnstoffe (Rothe, Wangnick u. Stutzer) 965. — Verminderung der Verdaulichkeit von Eiweifsstoffen (Salecker u. Stutzer) 965. — Zeitverhältnisse bei der Wrkg. von Trypsin (Hedin) 966. — Verdauung der Eiweifskörper im Magendarmkanal des Hundes (Abderhalden, Kautzsch u. London) 1277. — Schicksal des per os gereichten Kalomels (Nemser) 1278. — Abbau v. dl-Leucylglycin u. dl-Leucylglycylglycin im Organismus des Kaninchens (Abderhalden u. Kautzsch) 1278. — Verdauungsarbeit u. Gesamtstoffwechsel (Zuntz) 1278. — Spaltung des Nahrungseiweifses im Darm (Cohnheim) 1447. — Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweifses (v. Lengyel) 1683. — Intramolekulare Wasseraufnahme bei der trypt. Eiweifsverdauung (Hári) 1683. — Wärmetönung der Trypsinverdauung des Eiweifses (Hári) 1683. — Verdauung im Dünndarm (Kutscher) 1855. — Fettverdauung (Levites) 1855.

Verdaulichkeit u. Verwertung von Polysacchariden von Flechten u. Meeresalgen (Saiki) 1856.

Rolle der Milchsäure im intermediären Stoffwechsel (Mandel u. Lusk) 140. — Wrkg. des Asparagins auf den N-Umsatz im Tierkörper (Lehmann) 140. — Bedeutung des Harnstoffs bei Selachiern (Baglioni) 140. — Ausscheidung des Kreatinins (Closson) 263. — Ausscheid. der endogenen Purine u. Harnsäure (Fauvel) 263. — Einfluss von Schokolade u. von Kaffee auf die Harnsäure (Fauvel) 263. — Muskelarbeit u. Eiweifsumsatz (Sawjalow) 263. — Einfluss von H_3PO_4, Mono- u. Trinatriumphosphaten auf den Stoffwechsel (Desgrez u. Guende) 263. — Rolle der zellulären Elemente in der Umwandlung gewisser Kohlehydrate durch den Darmsaft (Bierry u. Frouin) 349. — Physiologie im Hochgebirge. Einw. des A. auf die Steigarbeit (Durig) 694. 1074. — Wrkg. der Stahlwässer auf den Stoffwechsel (Vandeweyer u. Wybauw) 694. — Anteilnahme des elementaren N am Stoffwechsel der Tiere (Oppenheimer) 809. — Wrkg. des Lecithins auf den Stoffwechsel (Slowzow) 809. — Wrkg. nicht eiweifsartiger N-Verbb. auf den N-Umsatz im Tierkörper (Kellner) 896. — Wrkg. von Chinin auf Fermente u. seine Beeinflussung des Stoffwechsels (Laqueur) 1074. — Herst. von N-Gleichgewicht im tier. Organismus durch Heteroalbumosen (Henriques u. Hansen) 1074. — Eiweifszers. bei verschiedener Nahrung (Vogt) 1184. — Einw. subkutaner Injektion von Dextrose auf den N-Stoffwechsel (Underhill u. Closson) 1347. — Bedeutung der Magenverdauung für die Eiweifsausnutzung (Falta) 1447. — Assimilation von Zucker bei Muskelarbeit (Comessatti) 1686. — Beeinflussung des N-Stoffwechsels durch Diät u. alkal. Diuretica (Haskins) 1856. — Stoffwechselverss. mit organ. u. anorgan. P (Leclerc u. Cook) 1856.

B. des Adrenalins im Organismus (Halle) 140. — Entstehung des Rhodans im Organismus (Willanen) 619. — Entstehung des Kreatins im Organismus (Jaffé) 1074. — B. von HCl im Magen; Verdauungskraft der Pflanzen (Danneel) 1074. — Eiweifssynthese im Tierkörper (Lüthje) 1076; (Henriques u. Hansen) 1772. — Embryonales Auftreten diastatischer Fermente (Stauber) 1447. — Assimilationstätigkeit bei Puppen u. Raupen von Schmetterlingen (v. Linden) 1857.

Wrkg. von Extrakten chromaffinen Gewebes (Adrenalin) auf Pigmentzellen (Lieben) 140. — Quantit. Giftwrkg. der Carbolsäure (Bokorny) 141. — Physiol. Wrkgg. des Ergotins (Dale) 141. — Einfluss des Adrenalins auf den Gehalt des Muskels an Glykogen (Gatin-Gruzewska) 141. — Physiol. Wrkg. des Lanthans, Praseodyms u. Neodyms (Dryfuss u. Wolf) 263. — Wrkg. des Äthylalkohols u. verwandter Alkohole auf das Froschherz (Dold) 264. — p-Phenylendiamin als Kosmetikum u. Eugatol als sein Ersatz (Erdmann) 264. — Sparende Fähigkeit des Glycerins im Fettkonsum des tier. Organismus (Testa) 349. — Antipyret. Wrkg. der Isobernsteinsäurederivv. des Anilins, des p-Toluidins u. des p-Aminophenols (Malerba) 350. — Schädlichkeit der SO_2 u. ihrer Verbb. (Walbaum) 444. — Wrkg. des

Kondenswassers aus menschl. Atemluft u. aus Verbrennungsgasen von Leuchtmaterialien auf das Froschherz (Peters) 444. — Verhalten des Strychnins im Vogeltierkörper (Molitoris) 538. — Können kleine Dosen Cu chronische Kupfervergiftung hervorrufen? (Toyonaga) 538. — Verhalten des Ovomukoids im Organismus (Willanen) 538.

Physiol. Wrkg. des Tabakrauches auf d. Organismus (Ratner) 619; von afrikan. Pfeilgift (Bolton) 694. — Einw. d. Protylins auf die Phosphorausscheidung d. Menschen (Neumann) 810. — Pharmakolog. Wrkg. v. Digitalis, Strophantus u. Scilla (Haynes) 810. — Einw. der Anästhetika auf lebende Gewebe (Alcoock) 897. — Wrkg. des intravenös oder subkutan eingeführten Phenols (Cianci) 897. — Physiol. Wrkg. des Acidols und der freien SS. (Bokorny) 1018. — Rhodanverbindung im Tierkörper (Edinger u. Clemens) 1076. — Wrkg. des Chloralhydrats auf d. Herzmuskel (Schultz) 1076; d. Chlf. auf den Organismus (Feigl und Meier) 1135. — Gefäfsmuskulatur und Adrenalinwrkg. (Meyer) 1279. — Salze von quaternär. Ammoniumbasen mit organ. SS.; Tetramethylammoniumformiat (Vanzetti) 1347. — Innervation des Pankreas (Modrakowski) 1347. — Physiolog. Wrkg. v. organ. Basen aus Rindermuskeln (Kutscher u. Lohmann) 1448. — Wrkg. der Balsamica (Vieth) 1448. — Einw. von Alkaloiden a. Küchenschaben (Michalski) 1448. — Schicksal u. Wrkg. d. Kresole im Organismus (Jonescu) 1510; d. Cholesterins u. der Cholesterinester im Organismus (Pribram) 1510. — Flechtenkohlehydrate im menschlichen Organismus (Poulsson) 1511. — Giftwrkg. von NaCl u. Rohrzucker auf rote Blutkörperchen (De Blasi) 1622. — Einfluſs verschiedener Ca- und Mg-Zufuhr auf deren Umsatz u. Menge im Organismus (Goitein) 1685. — Strychnin (Bakunin u. Majone) 1686. — Endogene Purinausscheidungen beim Menschen (Macleod u. Haskins) 1857. — Subkutane Injektionen von Adrenalin (Elliott u. Durham) 1857.

Färbung der Kopfhaare und des Bartes durch X-Strahlen (Imbert u. Marquès) 694. — Einw. von Radiumemanation auf den menschlichen Körper (Loewenthal) 897. — Einw. von Licht auf Blut (Oerum) 1077. — Photodynam. Erscheinung bei alkal., neutraler und saurer Rk. (Dax) 1511. — Photobiolog. Sensibilatoren u. ihre Eiweifsverbb. (Busck) 1511. — Wrkg. der photodynam. Substanzen auf weifse Blutkörperchen (Salvendi) 1511; des ultravioletten Lichts auf Enzyme (Jodlbauer u. v. Tappeiner) 1512.

Einfluſs der Elektrolyte auf die Toxizität der Alkaloide (Robertson) 445. — Entgiftung v. Mineralsäuren durch Aminosäuren und Harnstoff (Pohl u. Münzer) 445. — Biochem. Unterss. über Vergiftung und Entgiftung bei der Lysolvergiftung (Blumenthal) 620. — Entgiftung der Mineralsäuren beim Kaninchen (Loewy) 966. — Paratyphusbacillen bei Mehlspeisenvergiftung (Vagedes) 1013. — Phosphorvergiftung (Abderhalden u. Schittenhelm) 1449. — Toxische Wrkg. u. Lokalisation von Radiumemanation (Bouchard u. Balthazard) 695.

Ausscheidung des Ba (Mendel u. Sicher) 141. — Schicksal des CO im Tierkörper (Weifs) 141. — Ausscheidung des Rb (Mendel u. Closson) 141. — Verhalten von Amidsubstanzen allein und im Gemisch im Stoffwechsel d. Karnivoren (Völtz) 142. — Verbleiben u. Eliminierung von HCN (de Dominicis) 620. — Br-Salze im Organismus (v. Wyss) 1077. Subkutan eingeführte Nutrose und ihre Bez. zu Kynursäurebildung und Allantoinausscheidung (Baumgarten) 1449.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Physiolog. Zustand der Zelle u. seine Bedeutung für die Gärungsgewerbe (Delbrück) 1773.

Säuerung des Nährbodens durch Bakterien u. ihr Nachweis mittels Harnsäure (Berghaus) 446. — App. z. Kultur von Bakterien bei hohen O-Konzentrationen etc. (Meyer) 695. — Reinzüchtung von im Menschen- u. Tierkörper parasitisch vegetierenden Kleinlebewesen aufserhalb des tierischen Körpers (Schmidt) 734*. — Wrkg. des Partikularzustandes auf die Mikrobenkulturen (Harckman) 897. — Mikrobenkultur auf chemisch

bestimmtem Medium (Galimard, Lacomme u. Morel) 1078. — Sauerstofffreie Atmosphäre für Anaeroben (Ružička) 1656. — Nachweis v. Sarcina (Will u. Rigaud) 1774.

Einfluſs der Peroxydase auf die alkohol. Gärung (Bach) 142. — Schicksal der Hefekatalase bei der zellfreien alkohol. Gärung (Bach) 142.

Varietät v. Mycoderma als Ursache einer Saké-Krankheit (Takahashi) 621.

Gärung des Mehlteigs (Maurizio) 897. — Vergärung des Traubenzuckers (Kuhts) 1013. — Alkohol. Gärung (Buchner u. Meisenheimer) 1449. — Milchsäuregärung (Buchner u. Meisenheimer) 1512. — Essiggärung (Buchner u. Gaunt) 1513. — Milchsäure- und Alkoholgärung in Pflanzengeweben (Stoklasa) 1656. — Vergärung des Zuckers ohne Enzyme (Schade) 1774.

Gewöhnung der Hefe an gezuckerte Mineralsalznährlsgg. (Pringsheim) 143. — Einfluſs v. Mycoderma auf Hefen (Kossowicz) 144. — Bezieh. des O u. der Bewegung der Nährlsg. zur Vermehrung u. Gärtätigkeit der Hefe (Nathan und Fuchs) 63; (Hayduck) 898. — Einfluſs der Kolloide auf Sekretion u. Wrkg. der Invertasen (Pantanelli) 143. — Anomalushefen (Zikes) 143. — Proinvertase u. Reversibilität der Invertase in Mucor (Pantanelli) 446. — Ursprung der Hefen (Levy) 621. — Obergärige Bierhefe (Regensburger) 621. 1014. — Unters. v. Diastase (Blome) 1450. — Trennung v. Leben u. Gärkraft in der Hefe (Bokorny) 1451. — Heferassen (Schönfeld u. Rommel) 1656. — Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodd. der Bierhefe durch Hefen u. Pilze (Lindner u. Stockhausen) 1657. — Einfl. v. SS., A., Formaldehyd u. NaOH auf infizierte Hefe (Henneberg) 1777.

Kalium telluroeum in Medizin u. Hygiene (Gloger) 63. — Einfluſs von Röntgenstrahlen auf Mikroorganismen (Russ) 144. — Abtötung v. Bakterien durch Licht (Thiele und Wolf) 446. — Bakterienwachstum u. Konzentration der Nahrung (N- u. S-Umsatz) (Rubner) 447. — Energieumsatz im Leben von Spaltpilzen (Rubner) 448. — Chemismus des Bacillus coli communis (Leach) 448. — Aceton produzierende Mikrobe (Bréaudat) 448. — Wrkg. komprim. Gase auf das Leben v. Mikroorganismen u. auf Fermente (Foà) 695. — Fermentative Produktion v. Cumarinen in der Entw. v. Hyphomyceten (Gosio) 695. — Einfluſs hohen CO_2-Druckes auf Bakterien in W. und Milch (Hoffmann) 898; der Stoffwechselprodd. auf d. Wachstum der Bakterien (Rahn) 898. — Einw. elektr. Entlad. auf Bakterien (Foulerton u. Kellas) 1014. — Pilze in Camembert u. Roquefort (Thom) 1014. — Jodospongin (Scott) 1133. — Chem. Vorgänge bei der Assimil. des N durch Azotobakter u. Radiobakter (Stoklasa) 1211. — Oxydat. v. H durch Mikroorganismen (Kaserer) 1211. — B. freier Oxalsäure durch Aspergillusniger (Wehmer) 1348. — Arabinbildung durch Bakterien; Gummi der Amygdaleen (Ruhland) 1348. — Abtötung v. Bakterien durch Luft u. Selbstreinigung der Flüsse (Wolf) 1514. — Bakterienfilter (Heim) 1520. — Agglutination in physikal. Hinsicht (Buxton u. Shaffer) 1857; Vergleich verschiedener Suspensionen (Buxton u. Teague) 1858; von suspendierten Teilchen getragene elektr. Ladung (Teague u. Buxton) 1858.

Fäulnis (Rettger) 1348.

Anreicherung v. Bakterium coli im Wasser (Venema) 64. — Kristallbildung in Kulturen denitrifizierender Bakterien (Hutchinson) 621. — Bakterien des Flaschenbieres (Fuhrmann) 621. — Bakterien, welche CH_4 als Kohlenstoffnahrung u. Energiequelle gebrauchen (Söhngen) 622. — V. der Bierpediokokken (Claussen) 622. — Fortzüchtung v. Reinzucht-Essigbakterien (Rothenbach) 622. — Chemomorphosen des Aspergillus niger (Raciborski) 622. — Ernährung holzzerstörender Pilze (Malenkovič) 695. — Paraffin zersetzender Schimmelpilz (Rahn) 696. — Von Schimmelpilzen gebildete As-Verbb. (Hausmann) 898. — B. von S. u. Alkali in künstl. Nährsubstraten v. Schimmelpilzen (Kohn u. Czapek) 899. — Gärungserreger in Milch, Bacillus coli u. Bacterium aerogenes (Gruber) 899. — Giftwrkg. v. Aspergillus funicatus u. Penicillium glaucum (Otto) 1078. — Fruchtätherbildender Mikrococcus (Beck) 1078. — Amylasemikroben (de Kruyff) 1349. — Lebensdauer u. Leistungsfähigkeit technischer Milchsäurebakterien (Wehmer) 1657. — Stickstoff assimilierendes Clostridium (Pringsheim) 1657. — Sprofspilze ohne Sporenbildung im Brauereibetrieb (Will) 1658.

Bakteriolog. Prüfung von Desinfektionsmitteln (Lloyd) 622. — Bakterizide Wrkg. v. Ag-Verbb. (Marshall u. Macleod Neave) 1211; des Rohlysoforms (Strösznер) 1211.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Filtrationseffekt der Grundwässer (Kabrhel) 1686. — Wasseranalysen vom Yang Tse u. gelben Fluſs (Bloch) 1859. — Analyse von Brunnenwasser (Bloch) 1859. — Siehe auch Wasserreinigung S. LII und Geologie S. XLIII.

Verunreinigung der Lahn u. Wieseck durch die Abwässer von Gieſsen (Kisskalt) 449.

Desinfizierende Wrkg. des H_2O_2 in statu nascendi (Christian) 64. — Erwärmung poröser Objekte durch gesätt. Wasserdämpfe (Rubner) 144. — Desinfektion durch gesätt. Wasserdämpfe u. flüchtige Desinfektionsmittel (Rubner) 145. — Bakterientötender u. gärungshemmender Einfluſs des H_2O_2 (Schmidt) 145. — Einfluſs organ. Substanz auf die Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln (Blyth) 539. — Desinfektion mit Formaldehyd (Base) 966. — Formaldehydinfektion: Autanverf. (Eichengrün) 1135.

Sterilisieren von fl. Nahrungs- u. Genuſsmitteln mit H_2O_2 (Budde) 839*.

Vergiftungen durch gefärbte Kreide (Bettink) 179; durch Pb-haltiges Brunnenwasser (Helwes) 539. — Phosphorwasserstoffvergiftung durch elektrolyt. Ferrosilicium (Lehnkering) 899; (Bahr u. Lehnkering) 1859. — Vergiftung durch starke Essigsäure (Wefers Bettink u. Van den Driessen-Mareeuw) 1279.

Natriumsulfit in Nahrungsmitteln (Holley) 967. — Nahrungsmittelchemie (Rühle) 1135. — Indische Nahrungsmittel (Greshoff) 1135. — Nahrungsmittel „Midzu ame" (v. Czadek) 1279. — Chem. und biol. Unterss. (Koning) 1349.

Triester Milch u. hygienische Kinderernährung (Timeus) 65. — Einfluſs der Kontrolle auf die Beschaffenheit der Milch (Helle) 145. — Beurteilung des Frischezustandes der Milch durch die Reduktionsprobe (Müller) 146. — Streptokokken der Milch (Kaiser) 146; (Müller) 146. — Absorption von Gerüchen durch Milch (Bordas u. Touplain) 264. — Lösl. Eiweiſsstoffe der Milch (Lindet u. Ammann) 265. — Viskosimetr. Rk. der Milch (Cavazzani) 350. — Milch (Richmond) 449. — Milch u. Molkereiprodd. (Siegfeld) 449. — Mindestfettgehalt und Milchkontrolle in Portugal (Mastbaum) 450. — Spontane Wärmebildung in Kuhmilch u. die Milchsäuregärung (Rubner) 450. — Verhältnis zwischen Schmutzgehalt, Acidität u. Bakteriengehalt der Milch (Spissu) 539. — Sterilisation u. asept. Milchgewinnung (Backhaus) 539. Fettgehalt der Milch (Ujhelyi) 540. — Kondensierte vegetabil. Milch (Katayama) 540. — Milchversorgung Dortmunds (Bohlmann) 628. — Empfindlichkeit der Milch gegen Gerüche (Nörner) 696. — Milchgärung (Blumenthal und Wolff) 900. — Entstehung u. Beschaffenheit von Kefir (Niederstadt) 900. — Ziegenmilch (di Palma) 900. — Ziegenkolostrum (Siegfeld) 1014. — Korsische Schafsmilch (Comte) 1086. — Formalin u. H_2O_2 in Milch (Bandini) 1186. — Lösl. Eiweiſskörper der Milch (Lindet u. Ammann) 1186. — Fäkalstoff- und Bakteriengehalt der Milch (Weber) 1686. — Einfluſs von Zusätzen auf die Labgerinnung der Kuhmilch (Smeliansky) 1728. — Abtötung von Tuberkelbazillen bei Herst. von Trockenmilch (Hoffmann) 1729. — Milchhygienische Unterss. (Rullmann u. Trommsdorff) 1729. — Ernährung mit Perhydrasemilch (Böhme) 1860. — Belichtete Perhydrasemilch (Much u. Römer) 1859.

Bakteriolog. Unterss. mit Stuttgarter Butter (Reitz) 450. 1279. — Einfluſs der Kokoskuchenfütterung auf die Zus. des Butterfettes (Siegfeld) 540. — Butterpulver (Reifs) 1014.

Menge des Cu im Öl, das von mit Kupferkalkbrei behandelten Oliven stammt. (Passerini) 541. — Karite-Butter (Jean) 696. 1280.

Vegetabil. Käse aus dem Proteïn der Sojabohne (Katayama) 540. — Milchsäuregärung in Emmentaler Käse (Jensen) 1349. — Bakteriologisch-milchwirtschaftl. Unterss. (Weigmann, Gruber u. Hufs) 1575.

Zus. des Gänseeies (Segin) 1014. — Erfindungen der Nahrungsmittelindustrie (Beythien) 1686.

N-Substanzen im Biere (Miškovský) 65. Sarcinakrankheit des Bieres (Claussen) 541. — Sarcina (Bettges) 541. — Einfluſs der Metalle auf gärende Fll. (Nathan, Schmidt u. Fuchs) 696.

Bräune des Rotweins (Hamm) 147. — Ahrweine u. -rotweine (v. Oefele) 541. 542. — Wein aus der Loquatfrucht (Takahashi) 542. — Inversion von Zucker in gegipsten Weinen (Venturi) 542. — Ggw. u. Best. esterartiger Verbb. im Wein (Peano) 542. — Trauben aus Persien (Lecomte) 543. — Cider (Fortner)

543. — Altern des Weines (Schtscherbakow) 623. — Zähewerden der Weine (Kayser u. Manceau) 697. — Verhält. Alkohol : Glycerin in den Weinen (Mathieu) 900. — Organ. Verbindung des P im Wein (Funaro u. Rastelli) 900. — Moselweine (Baragiola) 967. — Ursache der Trübung v. Ausbruchweinen (Passerini) 1281. — Arsenhaltige Weine (Mestrezat) 1281. — Ester in Wein (Quartaroli) 1281. — Weine mit hohem A.-Gehalt (Passerini) 1514. — Luxemburger Weine (Weiwers) 1515. — Persische Weine (Lecomte) 1515. — Portwein Gawalowski) 1576. — Einfluſs v. SO_2 auf Obstweine (Müller-Thurgau) 1687. — Einfl. der Temp. auf Geruch u. Geschmack der Weine (Wortmann) 1687. — Weinkonservierung mit S u. K-Metasulfit (Kelhofer u. Huber) 1687. — Organ. P des Weins (Soave) 1726.

Französ. Liköre (Varenne) 265.

Alkoholfreie Getränke (Bode) 548.

Liebigs Fleischextrakt (Kutscher) 147. — Hydrolyse des Fleischextraktes (Micko) 625. — Fleischextrakt (Baur u. Barschall) 1351.

Wrkg. der Konservierungsmittel (Behre u. Segin) 1688. — Ameisensäure als Konservierungsmittel (Lebbin) 1688.

Schwärzung von Fischkonserven (Salomone) 543. — Verderber von Gemüsekonserven (v. Wahl) 697. — Mifsfärbung von Früchten etc. in verzinnten Gefäfen (Norton) 1861.

Süfswasseralgen als Nahrungsmittel (Namikawa) 544. — Nordische Flechten als Nahrungsmittel (Hansteen) 901.

Nachweis u. Verhütung des Fadenziehens an Brot u. Mehl (Watkins) 65. — Zwiebackextrakt (Racine) 148.

Kaffeeglasierung (de Salas) 625. — Firnisierung von Kaffeebohnen (Schaer) 901. — Kakao als Nahrungs- u. Genufsmittel (Neumann) 1014. — Eiweifskaffeeglasur (Kržižan) 1136.

Pottaschegehalt des aufgeschlossenen Kakaopulvers (Beythien) 148; (Filsinger) 544. — Mehlhaltige Schokolade (Beythien) 1281.

Einw. von Müllereierzeugnissen auf H_2O_2 (Bremer) 148. — Zers. bei Teigwaren (Lepère) 544.

Gewürze: Piment, Nelken u. Cardamom (Thamm) 1016. — Gefärbter Paprika, Eikonserve (Kržižan) 1136. — Zuckerarten der Gewürze (weifser Zimt) (Hanuš u. Bien) 1516.

Zus. des Markes der japan. Orange (Bahadur) 545. — Zus. steirischer Obstfrüchte (Hotter) 697.

Citronensaft (Hensel u. Prinke) 149. — Zus. der 1905er Citronensäfte (Beythien, Bohrisch u. Hempel) 265. — Zus. von naturreinen Citronensäften (Küttner u. Ulrich) 266. — Verwendung von Saponinen bei brausenden Getränken (Schaer) 901. — Veränderung des Himbeersaftes beim Lagern (Kržižan) 1282. — Zus. v. Tomatensäften (Formenti u. Scipiotti) 1517. — Himbeersaft (Kržižan) 1517.

Tabakchemie (Kifsling) 350.

Efsbare Erde (Meigen) 350. — Salzunterss. (Hesse) 545. — Bierhefe als Nebenprod. (Lott u. Matthews) 545.

Kunstmilch (Racine) 149. — Kaseïn als Verfälschungsmittel für Butter (Racine) 149. — Kreide zur Mehlfälschung (Racine) 149. — Verfälschung von Drogenpulvern (Schürhoff) 149; von Nahrungsmitteln durch Reisspreu (Collin) 267; von schwarzem Pfeffer (Truffi) 1282.

Unters. v. Griesen u. Eierteigwaren (Arragon) 1664.

Bericht der Versuchsanstalt für chem. Gewerbe (Ulzer u. Baderle) 350.

VIII. Medizinische Chemie.

Hilfe bei Cyankaliumvergiftungen (Sundwik) 546. — Rolle des Zuckers u. der H_3PO_4 in der Ernährung der Diabetiker u. der Albuminuriker (Vivien) 546. — Cystinurie (Garrod u. Hurtley) 546. — Nebenniereneglucosurie (Velich) 546. — Ausscheidung von Acetonkörpern bei Erkrankung des weibl. Genitals (Baumgarten u. Popper) 546. — Herz- u. Muskelverfettung (Rosenfeld) 698. 1079. — Abbau von Fettsäuren beim Diabetes mellitus (Baer u. Blum) 698. — Wassergehalt der Gewebe bei Infektionskrankheiten (Schwenkenbecher u. Inagaki) 698. — Akt. Substanz des Milzbrandserums (Ascoli) 699. — Nachweis proteolytischer Fermentwrkg. (Müller u. Jochmann) 807. 808. — Carcinom (Neuberg) 902. — Durit (Thal) 902. — Urobilin (Fischler) 1075. — Pentosurie

(Blum) 1079. — Urobilinurie u. Ikterus (Hildebrandt) 1079. — Todesursache bei Pankreaserkrankung (Guleke) 1451. — Phloridzindiabetes (Glaessner) 1451. — Glucämie u. Glucosurie (Liefmann u. Stern) 1451. — Aminosäurenstoffwechsel des Gichtikers (Wohlgemuth) 1452. — Acetonurie beim Hund (Baumgarten u. Popper) 1452. — Indol im Mageninhalt bei Carcinom (Albu u. Neuberg) 1518. — Schwefelstoffwechsel beim Phthisiker (Brasch) 1518.

Katgutsterilisation (v. Herff) 908.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Medizinalweine (Arauner) 149. — Chinaextrakte u. Glycerinbest. in Extr. Chinae fluid. (Weiſs) 150. — Chem.-pharmazeut. Industrie (Lüders) 547. — Chem. Prüfung von Pflanzenpulvern (Rupp) 547. — Pharmazeut. Chemie (Gößling) 811; (Scholtz) 1861. — Perkolation (Brandel u. Kremers) 967. — Konservierende Wrkg. des NaCl u. $CaCl_2$ auf medizin. H_2O_2 (Allain) 1088. — Sterilisierung von Gummischleim (Bührer) 1088. — Physiol. Salz Makrobion (Katz) 1088. — Reagenzien u. Rkk. (v. Waldheim) 1452.

Ovogal (Wörner) 150. — Fl. Kresylolnatrium oder konz. alkal. Kresolyl- oder Kresollsg. (Adam) 150. — Therapeut. Verwendung des Chininformiats (Piccinini) 351. — Neue Arzneimittel u. pharmazeut. Spezialitäten 547. 1211. 1861; (Zernik) 1518. 1862. — Darst. haltbarer Salzsäure-Pepsinpräparate (Aktienges. f. Anilinfabrikat.) 734*. — Darst. einer Salbengrundlage (Sarason) 734*. — Umwandlung öliger u. hygroskop. Substanzen in haltbare Emulsionen (Sarason) 734*. — Darst. neutraler konz. Eisencarbonatpaste (Flügge) 734*. — Darst. seifenartiger Verbb. des Phenyldimethylpyrazolons (Eschbaum) 734*. — Darst. eines in W. u. in Weingeist ll. Eisenpräparates (Laves) 735*. — Medizinisch wichtige Tanninverbb. (Franke) 811. — Wrkg. des Viferrals (Mackh) 811. — Vom Tuberkulinin stammendes Heilprod. (Baudran) 967. — Argentum carbonicum (Gawalowski) 967. — Fettlöslichmachen von Salicylsäure etc. (Lonner) 990*. — Reinigung von Rohviscin aus Ilexarten (Loebell) 1150*. — Pharmakol. Neuerungen (Quastler) 1452. — Taeniol (Goldmann) 1452. — Jodofan (Aufrecht) 1519. — Lytrol (Kochs) 1519. — Identitätsrkk. u. Unterscheidungsmerkmale von Mentholsalicylaten (Gawalowski) 1623. — N-haltiger Bestandteil des Mutterkorns (Vahlen) 1696*. — Wasserlösl., kolloidale Ag-Salze enthaltende Präparate (Kalle & Co., 1697*. — In Pepsin-Salzsäure unl. Verbb. der Gallensäuren mit Eiweiſskörpern (Riedel) 1791*. — Im Magensaft wl. Jodwismuteiweiſspräparat (Busch) 1791*. — Benzosalin (Ganz) 1862. — Dulcinol-Schokolade (Sternberg) 1862.

Jodoformium liquidum (Welmans) 150. — Tannalbin (Thal) 151. — Best. der D. von Salben u. Pflastern (Matolcsy) 351. — Ichthyol u. Ersatzprodd. (Thal) 351; (Lüdy) 1212. — Sirup von wilder Kirsche (England) 352. — Jodtannin (Vigneron) 150. — Heilmittel (Naylor) 811. — Anwendungen der physik. Chemie auf pharmakol. Probleme (Price) 811. — Veränderungen von Mineralkermes u. Sulphur auratum (Pollacci) 812. — Unterscheidung der verschied. pharmazeut. Benzoesäuren (Cormimbœuf u. Grosman) 812; (Belloni) 1862. — Wertbest. des Tannalbins (Tambach u. Taeger) 812. — Extrakt von Nux vomica (Farr u. Wright) 825. — Sulfopyrin (Ebert & Meincke) 968; (Zernik) 968. — Migränin Höchst (Zernik) 968. — Carbo animalis (Tierkohle) (Takahashi) 1080. — Wertbest. der Chinarinde (Panchaud) 1212. — Extractum Hydrastis canadensis fluidum (Heyl) 1452. — Aceton-Kollodium (Beringer) 1623. — Grindelia (Power u. Tutin) 1623. — Sterilisierung wss. Lsgg. von Cocainchlorhydrat (Nicola) 1658. — Sterilisierung der Laminariastiele (Debuchy) 1658. — Fowlersche Lsg. (Schindelmeiser) 1658. — Löslichkeit des Hydrargyrum präcipit. alb. in Essigsäure (Bauer) 1658. — Bedeutung der Rk. des Digitalininfuses für seine Wirksamkeit (Löwy) 1868. — Phosphorlebertran (Heiduschka) 1868.

X. Agrikulturchemie.

Agrikulturchemie (Zielstorff) 267. — Qualität des Weizens (Cserháti) 1777.

Zus. v. Drainagewasser v. Alkalidistrikten (Cameron) 1453. — Wasser als Pflanzennährstoff (Backhaus) 1453.

Einw. v. Salzwasser auf den Boden (Hissink) 352. — Regenerierung v. überkalktem Boden (Maki u. Tanaka) 548. — B. des Humus (Suzuki) 548. — Absorption v. Phosphaten bezw. K durch den Boden (Schreiner u. Failyer) 549. — Einw. des Hederichs auf die Nitrifikation der Ackererde (Gutzeit) 699. — Wrkg. des CS_2 auf niedere pflanzl. Organismen u. Bedeutung für die Fruchtbarkeit des Bodens (Heinze) 699. — Mikrobiologische Bodenkunde (Heinze) 903. — Verhältn. v. Na zu K im Boden u. in Nährsalzlsgg. (Breazeale) 968. — Gärung des Guanins (Ulpiani u. Cingolani) 968. — Einw. der Bodensterilisation auf die Entw. von Pflanzen (Schulze) 1454. — Knochen u. Mineralsuperphosphate im Boden (Montanari) 1624. — Cyanaminverb. als N-halt. Düngemittel (Schutt u. Charlton) 1624. — Stickstoffbindung im Ackerboden (Pfeiffer, Ehrenberg u. Reichenbach) 1624.

Phosphorhuminverbb. des Bodens (Dumont) 699.

Düngeverss. mit neuen Stickstoffdüngemitteln (Sebelien) 352. — Einfluſs der Rk. des Düngers auf den Ertrag (Aso u. Bahadur) 549. — Düngewert des Calciumcyanamids (Aso) 549. — Wirksamkeit v. Calciumcyanamid (Inamura) 550. — Wrkg. v. Kalidüngern auf das Wachstum v. Colocasia antiq. (Namikawa) 550. — Anwendung von Chilesalpeter als Kopfdünger bei Kulturgewächsen (Aso) 550. — Düngewert von K-Verbb. bei Gerste u. Reis (Aso) 550. — Kalk- u. Magnesiadüngung (Loew) 700. — Kalkzusatz bei Getreidedüngung (Lazzari) 903. — Nutzbarmachung des atmosphärischen N (Krüger) 904. — Steigerung der Rübenernte durch Reizmittel (Hollrung) 904. — Stickstofffrage (Aberson) 904. — Einfluſs der Strohdüngung auf die Ernten (v. Seelhorst) 969. — Düngungsversuche mit Agrikulturphosphat (Bachmann) 969. — Sulfocyanide als Düngemittel (Perotti) 1282. — Stickstoffernährung v. Kulturpflanzen (Wein) 1454. — Wert v. Phosphaten (Prjanischnikow) 1454. — Leucitfels als Düngemittel (Monaco) 1625. — Künstl. Düngemittel aus Hausmüll (Schröder, Fernandez-Krug u. Hampe) 1747*. — Bakterielle Zers. v. Sulfocyanür (Perotti) 1777. — Stickstoffverluste bei Chilesalpeterdüngung (Stoklasa) 1778.

Aufnahme u. Verteilung v. SiO_2 u. K in der Tabakpflanze (Blanck) 267. — Wrkg. von Nitrit auf Pflanzen (Stutzer) 353. — Zus. von Samenrübentrieben u. Rübenkeimlingen (Fallada) 904. — Versuche auf einem Rieselfelde (Gyárfás) 1283. — B. u. Aufspeicherung der Saccharose in der Zuckerrübenwurzel (Strohmer) 1283.

Lupinen (Neubauer) 700. — Malzkeime (Barnstein) 904. — Nährwert u. Verdaulichkeit v. Haferspelzen, Hirse- und Erbsenschalen (Honcamp) 905.

Ursachen des Auftretens niedriger R.M.Z. bei niederländ. Butter (Swaving) 267. — Begutachtung von Erdnuſsabfällen (Schmidt) 550. — Fütterungsverss. mit einer aus den einfachen Nahrungsstoffen zusammengesetzten Nahrung an Tauben und Ratten (Jacob) 550. — Schweinefütterung mit Trockenkartoffelpülpe u. Erdnuſsmehl (Klein) 905. — Ernährung v. Schweinen mit zentrifugierter Magermilch (Burnazzi) 905. — Fütterung mit Kokosölemulsion in Magermilch (Klein) 969. — Giftwrkg. v. Preſsrückständen v. Erdnuſsöl (Schmidt) 1283; (Krüger) 1625. — Einw. des Asparagins auf die B. der Milch u. ihrer Bestandteile (Pfeiffer, Schneider u. Hepner) 1625.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Beziehung zwischen Viskositätskurven u. Molekularvolumina bei Silikaten (Loewinson-Lessing) 66. — Reaktionsgeschwindigkeit in Silikatschmelzen (Doel-

ter) 268. — Minerogenese u. Stabilitätsfelder der Minerale (Doelter) 451. — Unters. von Silikatschmelzen (Doelter) 813.

Kristallographie. Veränderungen der Absorptionsbanden der Kristalle im magnetischen Felde und das magnetische Drehungsvermögen (Becquerel) 151. — B. von Kristallen verschied. Form in einem fl. Medium (Pawlow) 353. — Isomorphismus (Herbette) 970; (Barker) 1136.

Mineralien. Bournonit (Millosevich) 66. — Konstit. natürl. Silikate (Mc Neil) 66. — Leptochlorite (Kretschmer) 152. — Mineral, das die Entladung eines Elektroskops verlangsamt (Büchner) 151. — B. von Quarz u. Silikaten (Königsberger u. Müller) 268. — Kristallform des Magnetkieses (Weifs) 268. — Chalmersit (Hussak) 268. — Gyrolith u. and. Zeolithe (Hussak) 269. — Scheelit (Zambonini) 354. — Troostit (Benedicks) 354. — Thorianit (Dunstan u. Jones) 355. — Formel des Milarits, Leukophans etc.; Glühverlust; Zus. der intermediären F-haltigen Silikate (Cesàro) 855. — Künstl. Darst. des Periklases (Le Royer, Brun u. Collet) 355. — Fluorit als B. der Teplitzer Therme (Cornu) 451. — Nephelinausscheidlinge in Tinguaitporphyrgängen (Cornu) 452. — Kristallform des Bischofits u. der verwandten Chlorüre von Co u. Ni (Mügge) 452. — Zeolithe (Neuwirth) 452; (d'Achiardi) 453. — Giobertit (Monaco) 452. — Asbestartiges Mineral (Villarello) 452. — Stilbit, Natrolith, Orthoklas etc. (Eyermann) 453. — Sekund. Mineralien von Otavi, darunter ein Kadmiummineral (Schneider) 453. — V. der seltenen Erden (Böhm) 551. — Bleisilberhalt. Mineral (Tarugi u. Calamai) 551. — Stibiotantalit (Penfield u. Ford) 551. 1353. — Pseudomorphosen von Orthoklas nach Laumontit u. Pseudomorphose nach Korund (Graham) 552. — Datolith (Kraus u. Cook) 552. 1353. — Meta- u. Trisilikate (Tschermak) 552. — Serpentin u. Heulandit (Hillebrand) 553. — Schwefelkristalle (Nicolau) 813. — Mineralanalysen (Allen) 970. — Barytknollen u. Gipskristalle (Rowe) 970. — Teallit (Prior) 971. — Borostannate der alkal. Erden (Ouvrard) 971. — Lumineszierende Zinkblende (Eakle u. Sharwood) 971. — Flufsspatkristalle (Carles) 971. — Klinozoisit. Westergård) 972. — Zustand des He in der Pechblende (Moss) 972. — Zustand des He in Mineralien (Travers) 1455. — Silicomagnesiofluorit (Zemiatschenski) 972. — Thorianit (Ramsay) 972. — Unakit (Watson) 1213. — Unterscheidung von Calcit u. Dolomit (Cornu) 1213. — Elektrizitätsleitung v. natürl. krist. Oxyden, Sulfiden u. des Graphits; polymorphe Modifikationen (Königsberger u. Reichenheim) 1213. — Beryllkristalle (Ford) 1213. — Gmelinit (Fersmann) 1352. — Epidot (Zambonini) 1352. — Datolith (Kraus u. Cook) 1353. — Siderit u. Baryt (Schaller) 1353. — Mineral der Zeolithgruppe (Pauly) 1353. — Blauer Amphibol (Fermor) 1455. — Mineralien aus Tasmanien (Petterd) 1455. — Melanterit (Hooper) 1455. — Hibschit (Cornu) 1576. — Isomorphismus von Northupit u. Tychit (de Schulten) 1577. — Granat aus Granulit (Cornu) 1577. — Phosphat-Faras von diamantführenden Sanden (Hussak) 1577. — Sppinellartige Verbb. (Weyberg) 1659. — Synthese von Amethystfärbung von Edelsteinen durch Radioaktivität (Berthelot) 1689. — Kalksilikatmineralien (Day u. Shepherd) 1730. — Barytin (Colomba) 1868. — Analyse von norwegischen Pyriten (Boedtker) 1868. — Verbreitung des Ni und Co in der Natur (Kraut) 1864. — Kristallbildung des Quarzes (Spezia) 1864. — B. v. Quarz in Silikatschmelzen (Quensel) 1864. — Minerale des Marmors von Carrara (d'Achiardi) 1865. — Anthophyllit aus Biotitgranitit (Cornu u. Himmelbauer) 1865.

Geologische Chemie.

Verwitterung von Marmor (Gary) 454. — Bodenschätze und Bergbau Kleinasiens (Schmeifser) 454. — Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrocalcit, Tricalciumpentaborat u. Darst. v. Pandermit (Van t'Hoff) 813. — Radioakt. Stoffe der Erde u. Atmosphäre (Eve) 1137.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. Verteilung von Ra in der Erdkruste (Strutt) 1137. — Eisenerzlagerstätte Gellivare (Stutzer) 152; bei Kiruna (Stutzer) 152; der Provinz Almeria (v. Fircks) 153. 972. — Analysen von Ca-Phosphatablagerungen (Jumeau) 162. 705. — V. von gediegen Cu in Diabasen (Hussak) 269. — Au u. Ag in der Trias von Meurthe-et-Moselle (Laur) 270. — S u. Pyrit in den Verein. Staaten (Pratt) 454. — Zinnoberlagerstätte (d'Achiardi) 454. — Huelvaner Kieslagerstätten (Wetzig) 455. — V. von Golderz (Hofmann) 905; v. Fayalit (Weidmann) 972. — Brasilianische

Monazitsandlagerstätt. (Diesseldorff) 972. — Metallerzlager im Villé-Tal (Ungemach) 1213. — Turmalin führende Co-Erzgänge (Stutzer) 1456. — Pd und Pt in Brasilien (Hussak) 1456. — Erzlager u. ihre Verteilung (Gregory) 1457. — Monazitvorkommen (Anderson) 1457. — Steinsalz, Borax u. Schwefel in Trans-Pecos, Texas (Richardson). — Bauxitlager (Watson) 1866. — Diamantlager (Hussak) 1866.

Gesteine. Blaugefärbtes Steinsalz (Focke u. Bruckmoser) 854; (Pieszczek) 906. — Gesteine mit primärem Analcim; Entstehung der Zeolithe (Pelikan) 455. — Roſsbergbasalt und seine Zersetzungsprodd. (Becker) 456. — Geolog. u. petrograph. Unterss. im Nordural (Duparc u. Pearce) 456. — Mikrolithische Gesteine von Grahamland (Gourdon) 905. — Mikroskop. Unters. von Felsen (Rosati) 973. — Manganwiesenerz u. Verhältnis zwischen Fe u. Mn in See- und Wiesenerzen (Vogt) 973. — Syenit aus dem Plauenschen Grund (Washington) 974. — Zus. der Gesteine von Tuna futi (Judd) 974. — Eruptivgesteine in Mexiko (Guild) 974. — Herschelit und ihn begleitende Zeolithe (Gonnard) 1214. — Ortsteinbild. an der Kurischen Nehrung (Vageler) 1214. — Sapphirinführendes Gestein (Middlemiss) 1457. — Elæolith- u. Sodalithsyenite (Vredenburg) 1457. — Euganeengesteine (Stark) 1578. — Foyaitisch-theralithische Gesteine (Paul) 1578. — Konstitut., Herst. und Verwendung der Zeolithe (Gans) 1731. — Analyse von Schiefereisen (Farrington) 1731. — Schiefertone und Dachschiefer (Eckel) 1866.

Organogene. Fossile Kohlen (Donath) 158. — Opt. Aktivität und Entstehung des Erdöls (Walden) 154; (Engler) 1017; (Marcusson) 1018. — Autoxydation der Steinkohle (Habermann) 270. — Nutzbarmachung der Torflager für die Produktion von Nitraten (Münts u. Lainé) 271. — Fossile Kohlen u. C-Verbb. des Ostens von Rußland (Ossendowski) 456. — Petroleum aus Nordamerika (Richardson) 1016.

Wässer, Quellen. Wasseranalyse in der Regione Giulia (Timeus) 68. — Best. der elektr. Leitfähigkeit d. Meerwassers (Ruppin) 155. — Mineralisation der unterird. Gewässer (Dienert) 155. — Gase der Thermalquellen; Best. d. seltenen Gase; allg. V. von Argon u. He (Moureu) 156. 1690. — Kalkgehalt von Brunnenwässern (Dienert u. Étrillard) 272. — Vöslauer Therme (Ludwig, Panzer u. Zdarek) 457. — Wasser der Todesschlucht (Frankforter) 554. — Radioakt. des Bodens und der Mineralwässer von Slánic (Severin u. Hurmuzescu) 814. — Lithiumgehalt des Wassers v. Sciacca (Abati) 814. — Leitungswiderstände der natürl. Mineralwässer, ihr Variationskoeff. mit der Temp. und Unterschied natürl. u. künstl. Mineralwässer (Negreanu) 975. — Radioakt. u. Emanation von Quellensedimenten (Gehlhoff) 1018; des Teplitz-Schönauer Thermalwassers (Hausser) 1018; der Aachener Thermalquellen (Sahlborn u. Hinrichsen) 1458. — Analyse des W. von Owens Lake (Stone u. Eaton) 1215. — Chlorgehalt von Regenwasser (Jorissen) 1579. — Unterss. d. Hieronymus-Quelle (Biltz u. Küppers) 1579. — Analyse einer Mineralquelle (Klobb) 1579. — Goldgehalt des Meerwassers (Wiesler) 1867. — Böhmische Bitterwässer (Laube) 1867; siehe auch: Hygiene S. XXXVIII u. Wasserreinigung S. LIII.

Luft und Gase. Gas vom Vesuv, von den Flegräischen Feldern etc. (Nasini, Anderlini und Salvadori) 272. — Gase im Steinsalz u. den Vulkanen Rumäniens (Costachescu) 906. — Vulkan. CO_2 in der Auvergne (Glangeaud) 975. — Oxydierende Kraft der Luft auf ein Gemisch von J u. K_2AsO_3 am Montblanc (Lespieau) 1137. — Gehalt der Seeluft an CO_2 (Legendre) 1690.

Meteorite. Meteoreisen u. seine Silikatausscheidungen (Berwerth) 457. — Aerolit (Howard u. Davison) 554. — Widmannstättensche Figuren in Gußstahl (Arnold und Mc William) 975. — Bei Magdeburg gefundenes Fe (Rinne) 1867.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Sylvin-Kristalle in den Auswurfblöcken des Vesuvs (Lacroix) 273. — Radioakt. von Asche u. Lava des Vesuvs (Becker) 457. — Vesuvaschen (Zinno) 458; (Johnsen) 458. — Laven des Vesuvs (Lacroix) 554. — Chem. Vorgänge bei der Vesuveruption (Stoklasa) 907. — Verss. mit frisch geflossener Vesuvlava (Henrich) 907. — Aschen, Bomben u. Laven des Vesuvs (Quensel) 975. — Vulkan. Aschen vom Ottajano-Vesuv (Cosyns) 1138. — Analyse von vulkan. Aschen (Comanducci u. Arena) 1215. — Beim Vesuvausbruch gebildeter Bleiglanz (Zambonini) 1353. — Ammoniak in den Prodd. d. Vesuveruption (Stoklasa) 1659.

XII. Analytische Chemie.

Tiefe Tempp. u. chem. Analyse (d'Arsonval u. Bordas) 156. 268. — Analyt. Wägungen (v. Spindler) 700. — Nullsystem f. chem. Wagen (Mc Dowall) 1353. — Analyt. Chemie (Medicus) 1732.

Apparate.

Thomsonsches Kalorimeter (Gray) 68. — Best. des As-Gehaltes der As-Spiegel (Berntrop) 156. — Entnahme v. Meerwasser zu bakteriolog. Unterss. (Portier u. Richard) 157. — Gaskalorimeter (Lux) 158. — Dest. des Glycerins (Janssens) 273. — App. zur Milchfettbest. (Rieter) 355. — Nephelometer (Richards) 356. — Malzunters. in geschlossenen Bechern (Pankrath) 458. — Ultramikroskopie (Tswett) 458. — App. zur Best. der Zähflüssigkeit v. Firnissen (Valenta) 555. — Elektr. Verbrennungsofen (Kryptolgesellschaft) 580*. — App. z. Best. v. CO_2 in Carbonaten (Collins) 625; zur As-Best. (Kleine) 626. — Gastiegelofen für metallograph. Unterss. (Friedrich) 700. — Hefetriebkraftapp. (Köck) 700. — App. z. Best. der Löslichkeit fester Körper in Fll. (Weimarn) 701; des Gesamtkohlenstoffs im Eisen und Stahl (Fricke) 702. — Schwefelbestimmungsapp. (v. Nostitz) 702. — App. z. Unters. v. Saturations- u. Kesselgasen (Salomon) 815. — Chromosaccharometer (Bendix u. Schittenhelm) 815. — Nitrometer (Newfield u. Marx) 816. — Best. der flücht. SS. des Weins (Hubert) 816; (Pozzi-Escot) 907. — Vorrichtung zum Analysieren v. Gasen mittels fester Absorptionskörper (Bayer) 837*; zur Best. der Fettsäuren in Seifen u. Seifenlaugen (Pitsch u. Lotterhos) 837*. — Kontaktvorrichtung aus Pt-Drahtnetz für die Elementaranalyse (Heraeus) 907. — Calcimeter (Passerini) 1019. — Cl-Entw.-App. zum Aufhellen v. Pflanzenstoffen f. mkr. Unters. (Hufs) 1081. — Fettbest. in Milch u. Sahne (Bialon) 1138. — Best. v. CO_2 und C (Mc Farlane u. Gregory) 1353. — Temperiereinrichtungen für Eintauchrefraktometer (Löwe) 1354. — Apparate zur Elementaranalyse (Rupp) 1355. — Refraktometr. Milchfettbest. (Löwe) 1355. — Gasometerschrank (Reckleben u. Lockemann) 1458. — App. z. Messung des Hämoglobingehalts im Blutserum (Lode) 1579. — Urometer; Abänderung der Hypobromitmethode (Dehn) 1580. — Glas für Tüpfelanalysen etc. (zum Tobel) 1626. — Butterunters. (Dominikiewicz) 1626. — Luftozonisierungsapp. (Wessels de Frise) 1668*. — Kolorimeter (Smeaton) 1705. — Universalgestell f. Elementaranalyse 1733. — Kontinuierl. Best. der D. von Destillaten (Mittler u. Neustadtl) 1733. — App. zur S-Best. (Kleine) 1868; zur C-Best. (Kleine) 1868. — Eichung eines Verbrennungskalorimeters (Jaeger u. v. Steinwehr) 1869. — Kalorimeter z. Heizwertsbest. v. Gasen (S.) 1869; (Gräfe) 1869. — Orsatapp. f. techn. Gasanalyse (Bendemann) 1871.

Reagenzien u. allgem. Verfahren (Filtrieren etc.).

Aufschliefsen v. Silikaten mittels HF u. HCl (Hinden) 356. — Pyknometr. Methode zur Best. des Vol. u. Gew. von suspendierten Ndd. (Hazewinkel) 1732. — Thioessigsäure in der qualitat. Analyse (Tarugi u. Marchionneschi) 1733.

Optische Analyse.

Spektralanalyt. Studien (Fredenhagen) 158. — Techn.-mikroskop. Unterss. (Hanausek) 356. — Zuckerbest. mit dem Refraktometer (Tolman u. Smith) 1869.

Elementaranalyse.

V. von CH_4 in den Zersetzungsprodd. N-haltiger Substanzen als Fehlerquelle bei der N-Best. (Haas) 68. — Elektr. gleichzeit. Best. von H, C u. S in organ. Verbb. (Morse u. Gray) 159. — Dennstedt- u. Heraeusofen bei der Elementaranalyse (Holde) 161. — Vereinfachte Elementaranalyse (Dennstedt) 162. — Verwendung einer nur 5 cm langen CuO-Schicht bezw. CuO-Asbestschicht bei der Elementaranalyse (Marek) 273. 1580; einer nur 5 cm langen CuO-Drahtnetzrolle bei der Elementaranalyse (Dennstedt) 816. — Verbrennung halogenhalt. Verbb. bei Ggw. v. CuO (Robinson) 357. — Elektr. Elementaranalyse (v. Konek) 626. — Best. v. Halogen in organ. Substanzen (Schiff) 1519; (Berry) 1870. — Aschenbest. im elektr. geheizten Elementaranalysenofen (Seibert) 1627.

Heizwertbestimmungen.

Heizwertbest. strömender Wärmegase (Junkers) 1026*. — Heizwertbest. fl. Brennstoffe mit dem Junkerschen Kalorimeter (Glinzer) 1138. — Best. des Heizwerts v. Lignit etc. (Salvadori) 1856. — Best. d. Verbrennungswärme v. Kohlen; Best. des S in Ölen; Cochranflaschen (Sadtler) 1580. — Best. des Heizwertes von Kohlen (Pellet) 1734. — Best. der Verbrennungswärme von Steinkohlen (Constam u. Rougeot) 1870. — Best. v. Verbrennungswärmen (Lunge u. Grofsmann) 1871.

Gasanalyse.

Analyse einer Luftmenge, in der Flammen erlöschen (Blount) 69. — Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse (Franzen) 357. — Gasometrie bezw. Gasmessung u. -analyse (Alexander) 817. — Analyse v. Gasgemischen (Zeifs) 1026*. — Optische Analyse der Industriegase (Haber) 1138. — Gasanalyt. Unters. hochprozentiger Gase (Stock u. Nielsen) 1734.

Bodenanalyse.

Best. v. C im Erdboden etc. (Hall, Miller u. Marmu) 69. — Unters. v. Sand in tropischem Boden (Van Bijlert) 555. — Bakteriolog. Bodenunters. (Buhlert u. Fickendey) 703. — Best. d. Ausnutzbarkeit der H_3PO_4 des Bodens (Fraps) 703. — Bodenanalyse (Weibull) 703. — Best. v. Humussäure im Boden (Van Daalen) 1458.

Wasseranalyse.

Best. der organ. Substanz mittels Permanganat im saur. u. alkal. Fll. (Garcia) 357. 1139. — Best. der Härte v. W. (Magnanini) 458. — Best. von HNO_3 im W. (Drawe) 459. — Best. des NH_3 in W. durch Nefslers Reagens (Buisson) 907. 1581. — Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer (Grosse-Bohle) 976. — CO_2-Best. in Wässern (Bruhns) 1019. — Nachweis v. Humussubst. in W. (Klut) 1081. — Beurteil. d. Reinheitsverhältnisse d. Oberflächenwässer nach Tieren u. Pflanzen (Schiemenz) 1215. — Nachweis kleiner Wassermengen (Scriba) 1458. — Best. v. Mn in Trinkwasser (Prescher) 1458. — N-Verbb. u. Kieselsäure in Seewasser (Ringer) 1459. — Trinkwasserunters. (Krauss) 1520. — Nachweis v. Verunreinigungen in W. (Heim) 1520. — Nachweis v. Crenothrix polyspora im Trinkwasser (Rössler) 1521. — Bacillus prodigiosus als Indikator bei Wasserunterss. (Hilgermann) 1660. — Chem. u. biolog. Unterss. (Koning) 1872. — Wasseruntersuchungen 1872.

Elektroanalyse.

Rotierende Elektrode (Perkin) 276.

Mafsanalyse.

Rückreaktion bei Jodtitrationen (Davies u. Perman) 459. — Bezeichnungen u. Berechnungen in der Mafsanalyse (Petersen) 908. — Acidimetrie durch H-Messung (Rebenstorff) 908. — Volumetrische Methoden (Cowley) 1581. 1735. — Titration mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. (Rupp) 1660.

Indikatoren. Methylviolettverf. in der Best. der freien Mineralsäuren in der Bromatologie (Corsini) 69. — Indikator für starke SS. u. Basen (Fenton) 276. — Entfärb. einer schwach alkal. Phenolphtaleïnlsg. durch Alkohol (Cohn) 908.

Normallösungen. Titerstellung von Jod- bezw. Thiosulfatlsgg. (Bruhns) 277. — Einstellen der Normalsäuren (Maschhaupt) 358. — Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie (Luts) 817. — Herst. von Normal-Lsgg. (Acree u. Brunel) 1081. — Darst. v. H_2SO_4 bekannter Normalität mittels D-Best. (Aten) 1139.

Mikroskopische Analyse.

Ultramikroskop in der Chemie (Michaelis) 705. — Mikroskop. Metallographie (Boudouard) 909. — Mangins Rutheniumrot als Reagens f. Pektinstoffe (Tobler) 1020.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Qualitat. Analyse, die fast alle metallischen Elemente in sich begreift (Noyes) 69. 627.

Metalloide.

Sauerstoff. Best. oxydierender Substanzen mittels Hydrazinsulfat (Medri) 459. — Nachweis von Ozon mit Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan (Fischer u. Marx) 846. — Rk. auf O (Christomanos) 1139. — Best. von Ozon u. Ozonzahl v. Ölen (Fenaroli) 1521; von H_2O_2, Ferrosalzen u. a. Reduktionsmitteln (Mathewson u. Calvin) 1082.

Schwefel. Best. der SO_2 im Wein (Kuptsche) 163. — Volumetr. Best. d. gebundenen H_2SO_4 (Telle) 277. — Best. der hydroschwefligen S. in Hydrosulfiten u. ihren Verbb. mit Formaldehyd (Seyewetz u. Bloch) 358; von S in Pyriten (Gyzander) 556; (Dennstedt und Hassler) 1581; (Lunge) 1872; von S im Roheisen (Mc Farlane u. Gregory) 556; des S im Eisen (Reinhardt) 628; (Schulte) 976; der SO_2 (Mathieu) 629. — App. u. Methode zur Best. des Gesamtschwefels in Kohlengas (Harding) 706. — Best. des Gesamtschwefels im Leuchtgase (Jenkins) 707. — Schnellbest. der Sulfate u. Ba-Salze (Tarugi und Bianchi) 708. — Einw. der Sulfide auf Nitroprussiate (Virgili) 909. — Best. v. Zinksulfatschwefel in gerösteten Blenden (Hassreidter) 1083; von H_2SO_4 in Leder (Meunier) 1083; von CS_2 u. Gesamt-S in Bzl. (Johnson) 1283; von Sulfaten u. S (Acree) 1356. — Analyse v. Dithionsäure und Dithionaten (Ashley) 1356. 1661. — Jodometr. Best. v. H_2S (Brunck) 1521. — Best. kleiner Mengen H_2SO_4, bes. in W. (Bruhns) 1522; des Harnschwefels (Desmoulière) 1582.

Jod. Markierung des Jods durch zuckerartige Substanzen (Grélot) 1084.

Fluor. Fluoridprobe im hängenden Tropfen (Howard) 1357. — Titration d. Kieselfluorwasserstoffsäure (Sahlbom u. Hinrichsen) 1459. — Ätzprobe a. kleine Fluoridmengen (Woodmann u. Talbot) 1736.

Stickstoff. N-Best. in der Milch (Popp) 163. — NH_3-Best. in tier. Geweben (Grafe) 629. — Best. des N in Drogen (Alcock) 817; kleiner Mengen HNO_3 in Handels-Salzsäure (Gottlieb) 817. — Techn. Verss. der N-Verbrennung (Foerster) 849. — Best. von NO in Luft (Le Blanc u. Niiranen) 910. — Farbenrkk. der HNO_3 (Reichard) 910. — Best. des pepsinlösl. N der Futtermittel (Stutzer, Wangnick u. Rothe) 977; des N-Gehalts d. Nitrozellulose (Busch) 1020; (Busch u. Schneider) 1020. — Rkk. auf HNO_3 (Soltsien) 1020. — Analyse von Chilesalpeter (Beck) 1661. — Best. von N in Nitraten (Van Dam) 1872.

Phosphor. Best. der H_3PO_4 in Superphosphaten (Rohm) 163. — Rk. des P (Maurichean-Beaupré) 278. — Nachw. von weifsem P in Zündhölzern (Van Eijk) 358. 1583. — Best. der H_3PO_4, bes. in Düngemitteln (Jörgensen) 359. — Verwendung von Druckluft bei der Superphosphatanalyse (Schliebs) 359. — Abscheidung der SiO_2 bei Best. der citronensäurelösl. H_3PO_4 (Hasenbäumer) 556. — Best. der H_3PO_4 als Mg-Pyrophosphat (Schmitz) 911. — Best. von weifsem P neben Sesquisulfür (Aronstein) 977. — P-Best. in Roheisen u. Stahl (Fricke) 978. — Roter P (Siemens) 1084. — Fehlerquellen bei der citromechan. Best. von H_3PO_4 (Guerry u. Toussaint) 1085; (Pellet) 1284. — Verflüchtigung der H_3PO_4 aus ihren Salzen (Jannasch u. Heimann) 1357. — Best. von H_3PO_4 (Van Kampen) 1357. — Titration der H_3PO_4 (Schucht) 1582. — Best. der H_3PO_4 als NH_4-Phosphomolybdat (Graftiau) 1737.

Arsen. Nitrithaltiges Ätzalkali u. AsH_3 (Bozenhardt) 489. — Schnellbest. der Metalle der As-Gruppe (aufser Au u. Pt) (Materne) 557. — Gutzeitsche Probe auf As (Goode u. Perkin) 630. — Nachw. minimaler Mengen As in organ. Substanzen (Tarugi u. Bigazzi) 680. — H-Entw. im Marshschen App. (Lockemann) 709. — Arsensäurebest. (Rosenthaler) 1523. — Allotrope Form von As u. Best. von kleinen As-Mengen (Thomson) 1583. — Veraschungsverf. zur Best. von As in Lebensmitteln u. Tierobjekten (Strzyzowski) 1778. — Best. von As, Cu, Pb u. Zn in Weinen (Hubert u. Alba) 1872.

Antimon. Best. des Sb im vulkanisiert. Kautschuk (Wagner) 817. — Trennung von Sb u. Sn (Czerwek) 911. — Sb in Babbitt- etc. -metallen (Yockey) 1779.

Kohlenstoff. Best. des C in Fe-Legierungen (Jaboulay) 164. — Probenahme bei Kohlen u. Klassifikation analyt. Daten (Bement) 278. — Best. der Feuchtigkeit u. der flücht. Stoffe in Kohlen (Pellet u. Arnaud) 557. — Volumetr. Best. von C in Eisen u. Stahl mittels $Ba(OH)_2$ (Aupperle) 818; durch Veraschung mit Mennige) Johnson) 819. — Best. v. flüchtigen Brennstoffen in Kohlen (Somermeier) 980.

Bor. Best. von Borsäure (Cribb u. Arnaud) 71; (Low) 709; (Manning u. Lang) 819. — Nachweis von Borsäure (Castellana) 165; (Velardi) 165.

Silicium. Best. von SiO_2 in tonerdehaltigen Eisenerzen (Dean) 819. — Best. von Si (Knight u. Menneke) 1584.

Metalle.

Schnelle Analyse von Babbittmetall (Yokkey) 279. — Metallograph. Technik (Dujardin) 630. — Metallanalyse (Brunck) 912. — Metallndd. in der mikrograph. Analyse von Lsgg. (Giolitti) 1216. —

Legierungen von Pt u. Ag (Thompson u. Miller) 1217.

Kalium. Best. des K in K-Salzen und Mischdüngern (Kling u. Engels) 360. — Best. des K mittels H_2PtCl_6 (Regel) 558. — Best. von K (Pajetta) 1086. — Einw. von K-Persulfat auf lösl. Salze (Pajetta) 1523.

Natrium. Analyse von Na_2O_2 (Laseker) 361.

Calcium. Best. von CaO, $CaSO_4$ und Na_2SO_4 in Seife (Davidsohn) 165. — Spektralanalyt. Nachweis der Erdalkalien (Riesenfeld u. Wohlers) 1358. — Nachweis von Ca (Flanders) 1873.

Barium. Fällung von Ba als Sulfat zur Trennung von Ca (Skrabal u. Artmann) 1523.

Magnesium. Best. von Mg durch Wägung der H_3PO_4 der phosphorsauren Ammoniakmagnesia als Phosphormolybdänsäureanhydrid (Berju) 1524.

Beryllium. Trennung des Be von Al (Glassmann) 1584. — Best. des Be (Glassmann) 1584.

Chrom. Verschiedene Empfindlichkeit in der Kolorimetrie (Horn und Blake) 1218. — Chrom u. S. in Einbadbrühen (Alden) 1460.

Eisen. Best. kleiner Mengen Fe (Mouneyrat) 72. — Metallhüttenkunde (Kaufmann) 361. — Best. kleiner Mengen Fe (Mc Kim Mariott u. Wolf) 460. — Nachweis von Fe in lebenden Geweben (Mouneyrat) 558. — Fehlerquellen bei der titrimetr. Best. des Fe mit Permanganat (Kinder) 820. 1086. — Trennung des Fe von Mn, Ni, Co u. Zn (Funk) 912. — Trennung des Fe und Mn von Ni u. Co (Funk) 1524.

Zink. Elektrolyt. Fällung von Zn mittels rotierender Elektroden (Price u. Judge) 630. — Wrkg. von NH_3 u. NH_4-Salzen bei der Zinktitration nach Schaffner (Deckers) 1087.

Mangan. Best. kleiner Mengen Mn und B. von Glycerose (Tarugi) 558. — Verwendung des Ozons zu quantitat. Analysen (Jannasch u. Gottschalk) 711.

Nickel. Rk. des Ni (Reichard) 166. — Rk. auf Ni: Nickeldicyandiamidin (Großmann u. Schück) 1585. 1873.

Uran. Best. v. U u. V (Finn) 1779.

Radium. Best. des Ra in Mineralien durch γ-Strahlung (Eve) 666.

Blei. Lösungsfähigkeit des W. für Pb u. Best. kleinster Mengen Pb (Klut) 713. — Elektrolyt. Fällung v. Pb aus Acetatlsg. (Snowdon) 1021.

Quecksilber. Elektrolyt. Best. des Hg in Decoctum Zittmanni (Matolcsy) 166.

Silber. Best. opaleszierender Silberchloridniederschläge (Wells) 361.

Kupfer. Elektroanalyt. Best. von Cu (Foerster) 1524. — Best. von Cu durch $TiCl_3$ (Rhead) 1662. — Verwendung v. Kaliumferro- u. -ferricyanid zum Nachweis von Metallen in ammoniakal. Lsgg. (Vitali) 1780. — Farbenrk. auf Cu und mkr. Probe auf Zn (Bradley) 1873.

Kadmium. Best. von Cd (Goldschmidt) 166.

Wolfram. Trennung des Wolframs vom Sn (Angenot) 713.

Molybdän. Analyse von Molybdänglanz (Gilbert) 913.

Tantal. Best. von Tantal (Tighe) 821.

Vanadin. Jodometr. Best. von Vanadinsäure in Vanadinerz (Hett u. Gilbert) 913.

Zinn. Rk. des Sn (Reichard) 166. — Analyse von Zinn u. Verzinnungen (Corradi) 1525.

Gold. Kolorimetr. Best. geringer Mengen Au (Maxson) 72. — Nachweis von Au u. Pt (Petersen) 361. — Elektrolyt. Fällung von Au mit rotierender Anode (Withrow) 1780.

Platin. Analyse von Pt-Metallen (Orlow) 630.

Analyse von Zement, Glas etc.

Beurteilung von Mörtel (Reiser) 362. — Titration von Kalkmergel mit H_2SO_4 (Schulze) 1358. — Ausdehnung von Portlandzement (Donnan u. Barker) 1525. — Einfluß des SO_2 im Leuchtgas auf die Best. des Glühverlustes im Zement (v. Szathmáry) 1526.

Analyse organ. Verbindungen.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Elementaranalyt. Aschebest. (v. Konek) 631. — Best. des NaCl im Eigelb (Gadais) 713.

Best. von Feuchtigkeit, besonders in Cordit etc. (Dupré) 918.

Säurezahlen (Fanto) 1873.

Kohlenwasserstoffe. Best. kleiner Mengen Chlf. in Luft u. Blut (Nicloux) 362. — Erstarrungsgrad von Paraffin (Fischer) 713.

N-haltige Derivate der KW-stoffe. Jodometr. Best. v. Hydrazinsalzen; Anwendung zu volumetr. Analysen (Rimini)

1662. — Ligninreaktionen (Grandmougin) 1780.

Alkohole. Best. von A. in Chlf. (Nicloux) 362; höherer Alkohole (Veley) 822. — Nachweis von Methylalkohol (Voisenet) 1284; (Scudder u. Riggs) 1285; in Spirituspräparaten (Fendler u. Mannich) 821. — Alkal. HgJ_2-Lsg. als Reagens auf OH-Gruppen (Rosenthaler) 1627. — Trennung v. tierischem und pflanzlichem Cholesterin (Windaus) 1662.

Phenole. Nachweis v. Spuren v. Resorcin (Carobbio) 632. — Best. der Pikrinsäure (Feder) 1087. — Prüfung von Kresolseifenlsg. (Uts) 1286. — Best. v. Phenol und Rhodanwasserstoffsäure in Abwässern (Korn) 1526. — Best. der Mol.-Geww. der Alkohole u. Phenole mittels Benzoesäureanhydrid (Gascard) 914.

Aldehyde. Best. v. Formaldehyd (Russ u. Larsen) 863. — Nachweis v. Formaldehyd (Meth) 822. — Gehaltsbest. v. Formalin (Schoorl) 1873.

Säuren. Unters. techn. Milchsäure (Boehringer Sohn) 167. — Nachw. von Benzoe- u. Salicylsäure in Tomatenkonserven (Guarnieri) 460. — Trennung der Salicylsäure vom Saccharin in Nahrungsmitteln (Bonamartini) 559. — Best. v. Cholin u. Betain in pflanzl. Stoffen; Lecithine (Staněk) 631; v. Formaldehyd u. Ameisensäure mit $KMnO_4$ (Grossmann u. Aufrecht) 713; der Ameisensäure mit $KMnO_4$ (Klein) 1358. — Bleiwert v. Ahornprodd. (Sy) 714. — Techn. Weinsäurebest. (Carles) 822. — Nachw. v. Citraten u. Tartraten (Tocher) 823. — Uffelmannsche Milchsäure etc. (Kwisda) 1087. — Nachweis u. physiol. Verh. der Glyoxylsäure (Schloss) 1140. — Jodometr. Best. der Lävulinsäure (Savaré) 1628.

Derivate der Kohlensäure. Best. der CO_2 (Holtzschmidt) 460; (Lunge u. Rittener) 1874; des CO in Gasgemischen (Gautier u. Clausmann) 823. — Unters. v. fl. CO_2 (Werder) 1663.

Harnsäure und Derivate. Best. der Harnsäure (Guérin) 167. — Rk. des Theobromins (Gérard) 167.

Heterocyklische Verbb. Rk. auf Indol (Konto) 633. — Nachw. v. Indol; B. v. Indol vertäuschenden Stoffen in Bakterienkulturen (Steensma) 1218. — Mikrochem. Rkk. von Pyramidon (Weehuizen) 1628.

Eiweifsstoffe. Best. der albuminoiden u. gelatinösen Substanzen mittels Acetons (Bordas u. Touplain) 279. — Best. des Gehaltes der Futtermittel an verdaulichem Eiweifs (Stutzer) 978. — Eiweifsbest. durch die Präzipitinrk. (Schulz) 1359. — Abscheidung v. Proteosen u. Peptonen aus einfachen Aminoverbb. (Bigelow u. Cook) 1875.

Kohlehydrate. Best. des Rohrzuckers, reduzierender Zucker u. der Stärke in Schokolade (Robin) 168; von Amylozellulose in Stärke (Wolff) 168; der Trehalose in Trehala (Harang) 169. — Analyse und Entfärbung von Rohrzuckermelassen (Pellet und Fribourg) 279. — Best. von Saccharose u. Raffinose in Ggw. von Invertzucker und Dextrose (Pellet) 280. — Vereinheitlichung der Saccharimeterskalen (Dupont) 560. — Best. reduzierender Zucker (Munson u. Walker) 560; des Zuckers in der Rübe (Pellet) 561. 1526; (Le Docte) 1527; der Zucker durch Polarisation (Steinmann) 561. — Opt. Best. von Mischungen von Saccharose u. Raffinose (Pieraerts) 562. — B. von Äthern der Glucosen und durch sie bedingte Fehlerquellen bei Best. der Zucker (Talon) 714. — Trockene Bleiklärung bei der opt. Zuckeranalyse (Horne) 828. 1140. — Rk. auf Saccharose u. Milchzucker (Leffmann) 828. — Bewertung des Rohzuckers nach Kristallgehalt und -beschaffenheit (Koydl) 824. — Stärkeabbau durch Osmose u. Hydrolyse (Gschwendner) 914. — Best. von Glucose in Fruchtwaren (Lyon) 978. — Best. von Zucker in Zuckerrohr u. Bagasse (Pellet) 1140. — Glykogenanalyse (Pflüger) 1286. — Best. der Pb-Zahl in Ahornsirup u. -zucker (Winton u. Kreider) 1287. — Gärung der Zuckerrohrmelasse (Harker) 1359. — Nachweis von Saccharose in Milchzucker (Gawalowski) 1359. — Trennung von Stärke u. Glykogen (Baur und Polenske) 1360. — Farbenrkk. zum Nachweis d. Pentosen (Sachs) 1527. — Rübenanalyse (Sachs, François) 1527. — Inosit (Meillère) 1527. — Best. der Zellulose, des Lignins u. Kutins in der Rohfaser (König) 1528. — Best. des in der Rübenmelasse als Eiweifs enthaltenen N (Stutzer u. v. Wolosewicz) 1534.

Alkaloide. Rkk. des Coniins (Gabutti) 74; des Chinoidins (Reichard) 364; des Berberins (Reichard) 364; des Pilocarpins (Helch) 462; des Cocains (Reichard) 634; des Thebains (Reichard) 915; des Kodeins (Reichard) 1220; des Akonitins (Monti) 1630. — Kaffeinbest. im Rohkaffee (Wolff) 171. 566. — Alkaloidbest. von Cortex, Extractum u. Tinctura Chinae (Matolcsy) 172. — Kolorimetr.

Best. des Morphins (Georges u. Gascard) 172; (Mai u. Rath) 1362. — Nachweis von Gentian (Van der Wal) 368. — Trennung des Brucins vom Strychnin. Einfluſs von HNO_3 bei der Oxydat. durch HNO_3 (Reynolds u. Sutcliffe) 468. — Nachweis von Atropin (Ipsen) 565. — Best. von Strychnin (Farr u. Wright) 813. — Strophantus u. Strophantin (Mann) 826. — Best. der Alkaloide der Blätter von Datura arborea (Beckurts) 916. — Rk. d. H_3BO_3 mit Opiumalkaloiden (Reichard) 1290. — Alkaloidproben (Gordin) 1630. — Nachweis isomerer Basen des Chinins im Chininsulfat (Biginelli) 1692. — Extraktion der Cocablätter (de Jong) 1881.

Farbstoffe. Schwefelfarben der Methylenviolettgruppe (Binz) 282. — Adsorptionsanalyse u. chromatograph. Methode. Chlorophyll (Tswett) 1286. — Best. von Indigotin in Handelsindigo etc. (Bergtheil u. Briggs) 1581. — Indigoanalyse (Bloxam) 1532. — Anwendung v. CCl_4 zum Nachweis von Farbstoffen in Teigwaren (Piutti u. Bentivoglio) 1629. — Rkk. von Farbstoffen (Gulinow) 1783.

Bitterstoffe. Cantharidinbestst. (Siegfried) 168.

Gerbstoffe. Gerbstoffanalyse (Procter) 173; (Paessler) 1023; (Müller) 1087; (Nierenstein) 1221; (Franke) 1882. — Gerbstoffbest. mit chromiertem Hautpulver (Kopecky) 635. — Analysen mit gewachsener Tonerde u. Hautpulver (Becker) 635. — Gerbmaterialanalyse mit gewachsener Tonerde (Wislicenus) 1362. — Best. von Gerbsäuren (Franke) 916. — Unterscheidung verschiedener Gerbextrakte (Paessler) 1022. — Verwendung von chromiertem Hautpulver bei der Gerbstoffanalyse (Nihoul) 1142. — Best. von Tannin in Gerbstoffen (Boudet) 1291. — Färbevermögen der Gerbstoffe (Nierenstein) 1783.

Mineral- und Erdöle. Petroleumäther (Balbiano u. Paolini) 120. — Mineralölanalyse u. -industrie (Singer) 826. — Korrekturen für die D.D. u. Ausdehnungskoeff. des Boryslawer u. Tustanowicer Rohöles (Zaloziecki u. Klarfeld) 1068. — Beurteilung von Schmierölen (Fribourg) 1291. — Mineralschmierölanalyse (Kissling) 1363.

Ätherische Öle und Harze. Nachw. von Petroleumdestillaten in Terpentinöl (Utz) 173. — Best. von Petroleum, Petroldestillaten u. Bzl. im Terpentinöl, Kienöl u. in Terpentinölersatzmitteln (Böhme) 566. — Best. von Bzn. im Terpentinöl (Herzfeld) 567. — Unters. von Terpentinöl (Utz) 636. — Best. von Citral (Mc Kay Chace) 1882.

Analyse von Ebonitgegenständen (Thal) 173. — Nachweis von Verfälschungen im Naturasphalte (Malenkovic) 173; (Köhler) 567. — Best. des l. Bitumens in Pflastermaterial (Avery u. Corr) 283. — Jalap (Moore) 917. — Asa foedita (Moore) 917. — Unters. von Asphaltpulvern auf Bitumengehalt (Holde u. Schäfer) 1692. — Herst. von Kautschukproben für die Analyse (Baskerville) 1883.

Fette und fette Öle. Best. der Verseifungszahl in Ölen u. Fetten (Davidsohn u. Weber) 1141. — Fettchemie (Holde) 1461. — Nachweis von Rindsfett in Schweineschmalz (Dunlop) 461; von Talg u. Schmalz nebeneinander (Soltsien) 1462. — Unters. von Wollfett (Utz) 1782. — Best. fremder Beimischungen zum Kokosöl (Paulmyer) 78. — Sesamölrkk. (Soltsien) 171. — Halphensche Rk. (Kardachew) 631. — Halphensche Rk. auf Baumwollsamenöl (Kühn u. Bengen) 1022. — Unters. von Leinöl (Thoms u. Fendler) 1087. — Unters. v. Fischtranen (Procter u. Bennett) 1220. — Unters. v. Olivenöl, Leinöl etc. (Thomson u. Dunlop) 1289. — Analyse der Türkischrotöle (Herbig) 1462. — Welmansche Rk. auf Pflanzenöle (Kühn u. Halfpaap) 1691.

Butter und Margarine. Nachw. von Kokosnufsöl in Butter (Thorp) 461; (Rideal u. Harrison) 1022. — Butterunters. (Vuaflart) 563. — Butteranalyse (Arlow) 634. — Best. des Fettes in der Butter (Cornalba) 980. — Best. von unl. u. l. flücht. Fettsäuren (Delaite u. Legrand) 1289. — Best. v. W. in Butter etc. (Aschman u. Arend) 1461. — Sardellenbutter (Buttenberg u. Stüber) 1531. — Nachw. von Butterfälschungen (Robin) 1691. — Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter (Ludwig u. Haupt) 1878.

Seife. Volumetr. Best. der Fettsäuren in Seife u. Fett (Lüring) 567.

Milch. Milchunters. mittels Refraktometers (Utz) 72. — Verhalt. der Kuhmilch zu fuchsinschwefliger S. u. Nachw. des Formalins in Milch (Seligmann) 170. — Fettbest. in Rahm (Lotterhos) 170; (Küttner u. Ulrich) 170. — Best. des Fettes in homogenisierter Milch (Richmond) 715. — Best. des Fettes in der Milch (Maccagno u. Mizzi) 633. — Analyse getrockneter Milch (Richmond) 716. — Aldehydzahl der Milch (Richmond u. Miller) 716. — Storchsche Rk. (Koning)

824. — Best. d. Laktose in der Milch (Patein) 824. 1877. — Formalin in Milch (Alcock) 825. — Milchunters. (Höft) 1022. — Fettbest. in Milchpulvern u. Fettkäsen (Haupt) 1087. — Labessenz bei der refraktometr. Milchunters. (Utz) 1140. — Best. des Säuregrads im Rahm (Hesse) 1141. — Nachweis stattgehabter Erhitzung v. Milch (Seligmann) 1288. — Nachweis v. Formaldehyd in Milch (Acree) 1361. — Unterscheid. v. gekochter u. ungekochter Milch (Hartwich) 1460. — Schnelle Milchfettbest. (Aufrecht) 1530. — Milchanalyse (Richmond u. Miller) 1690. — Wrkg. u. Nachweis v. Formaldehyd in Milch (Corradi) 1781. — Milchkontrolle (v. Raumer) 1876. — Best. v. Eiweifs in menschl. Milch (Sikes) 1877. — Best. der Eiweifssubst. in Milch (Trillat u. Sauton) 1877.

Käse. Best. des Fettes im Käse (Weibull) 563; (Milchwirtschaftl. Verein im Allgäu) 1027*. — Best. des Kaseïns im Käse (Trillat u. Sauton) 633. — Käseanalyse (Jensen u. Plattner) 1218.

Eier. Konservierung v. Eigelb mit Fluoriden (Frabot) 1289.

Blut. Chem. Hämolysine (Vandevelde) 74. — Guajakblutprobe u. Blaufärbung der Guajaktintur (Carlson) 170. — Blutdifferenzierung (Piorkowski) 562. — Blutdifferenzierung durch antihämolytische Wrkg. (Neisser u. Sachs) 1631. — Gewinnung der Häminkristalle z. Diagnostik von Blutflecken (Sarda u. Caffart) 716. — Anwendung von Formalin bei Unterscheidung v. Eiweifsstoffen u. Blut (Loele) 716. — Verwendg. v. Formalinlsgg. bei der Uhlenhuthschen Blutunters. (Merkel) 825. — Unterscheidung nahe verwandter Blutarten (Uhlenhuth) 1530. — Wrkg. v. Chinin auf d. Blutfarbstoff; Nachweis v. CO im Blut (Horoszkiewicz u. Marx) 1878. — Lichtabsorption des Blutfarbstoffs (Aron u. Müller) 1878.

Fleisch u. Fleischextrakte. Nachweis v. Pferdefleisch (Pflüger) 915; (Ostertag) 980. — Fleischbeschaugesetz (Pflüger) 980. — Gravimetr. Best. v. Salpeter in Fleisch (Paal u. Mehrtens) 1530.

Enzyme. Nachw. proteolyt. Enzyme (Fermi) 563.

Glucoside. Nefslers Reagens zum Nachweis von Saponin (Vamvakas) 167. — Rkk. der Glucoside (Arbutin) (Reichard) 634. — Verhalt. v. Nefslers Reagens gegen Glucoside (Saponine) u. Kohlehydrate (Rosenthaler) 717.

Marmelade u. Fruchtsäfte. Citronensäure im Himbeersaft (Kayser) 169. — Best. der Äpfelsäure u. fester SS. in Fruchtsäften (Mestrezat) 714. — Unters. u. Begutachtung von Brauselimonaden (Beythien) 979. — Berechnung v. Stärkesirup in Fruchtsäften etc. (Hasse) 1288. — Faktor für die Mineralstoffe bei der indirekt. Extraktbest. (Farnsteiner) 1529. — Himbermarmeladen (Kober) 1781.

Mehl. Best. der organ. H_3PO_4 in Mehlen u. Teigwaren (Arragon) 72. — Mkr. Mehlanalyse (Marcille) 1876. — Mikroskop. Mehlanalyse u. Nachweis von Reis in Getreidemehlen (Gastine) 280. — Prüfung von gebleichtem Mehl (Shaw) 562. — Best. des Mutterkornes im Mehl (Bernhart) 1529.

Schokolade und Kakao. Best. v. Kakaoschalen in Kakaopräparaten (Franke) 169. — Fettbest. in Kakao (Hanus) 563. — Best. des Kristallzuckers, des wirklichen Zuckers u. der Stärke in Schokolade (Pellet) 715. — Kakao (Matthes u. Müller) 979. — Rohfaserbest. in Kakao (Ludwig) 1021; in Kakaowaren (Matthes u. Müller) 1021; (König) 1021. — Pentosangehalt der Kakaobohnen (Lührig u. Segin) 1021.

Graupen. Talkbest. (Kržižan) 280.

Branntwein. Best. der höheren Alkohole in Spirituosen (Schidrowitz u. Kaye) 462.

Wein. Nachweis einer Wässerung von Wein u. Milch (Surre) 171. — Best. des Glycerins im Wein (Billon) 634. — D. u. indirekte Extraktbest. des Weines (Huber) 716. — Nachweis freier Mineralsäuren in Ggw. organ. SS. (Carletti) 825. — Farbstoffrkk. dunkler Weine (Kickton) 1022. — B. u. Menge v. Aldehyden in Wein (Passerini) 1280. — Best. der flücht. SS. im Wein (Saunier) 1290. — Best. v. Extrakt in Wein (Roncali) 1462. — Alkalität der Weinasche (Schaffer) 1575. — Nachweis von Salicylsäure in Wein etc. (Vitali) 1782; v. Weinverfälschungen (Halphen) 1879.

Essig. Best. v. Mineralsäuren in Essig (Richardson u. Bowen) 1361. — Essig (Schmidt) 1531.

Bier. Best. des Alkohol- u. Extraktgehaltes des Bieres (Schmid) 462.

Braumaterialien. Extraktbest. in Gersten (Reichard u. Purucker) 1783; u. Abhängigkeit des Extraktgehalts vom Gehalte an N-Substanzen (Stockmeier u. Wolfs) 73. — Farbbest. der Würze (Hanow) 915; u. des Bieres (Brand u. Jais) 171. — Extrakttabelle für Bierwürze (Jalowetz) 281. — Beurteilung

des Malzes nach der Schnittprobe (Bergdolt) 363.
Gewürze. Nachweis geringer Mengen v. Mehl oder Stärke im Paprikapulver (Hockauf) 281. — Kalorimetr. Wertbest. des Senfmehles (Mansier) 282. — Verfälschung v. Pfefferkörnern (Grimaldi) 565. — Pfeffer (Hartwich) 1879.
Harn. Zuckerbest. mit Nylanders Reagens (Gregor) 363. — Nachweis v. Glucose im Urin in Ggw. v. Hg (Willen) 684. — Zuckerbest. im Harn (Simrock) 717; (Wiesler) 1141; (Manasse) 1692. — Nachweis v. Acetessigsäure im Harn (Lindemann) 717. — Klinische Best. des Eiweifses im Harn (Buchner) 717. — Zuckerbest. in zuckerarmem Harn (Blaise) 915. — Pentosenfall (Kraft) 915. — Säurebest. im Harn (Kollo) 1087. — Bedeut. v. Pb-Salzen für die polarimetr. Unters. des Harns etc. (Grofsmann) 1141. — Unterscheidung des wahren Eiweifs v. mucinoiden Substanzen im Harn (Grimbert u. Dufau) 1142. — Vorprüfung des Harnes (Reichardt) 1290. — Analyse v. zuckerarmem Harn (Pellet) 1290. — Best. v. Harnstoff im Harn (Chrustalew) 1361; v. Glucose im Harn (Porcher) 1362. — Ersatz der Diazork. durch die Methylenblauprobe (Dunger) 1518. — Nachweis kleiner Eiweifsmengen im Harn bei Ggw. v. sog. Mucin (Salkowski) 1531. — Harnsäurebest. durch direkte Fällung (Meisenburg) 1880. — Harnstoffbest. (Haskins) 1880. — Nachweis v. Chloraten im Harn (Hildebrandt) 1881.
Fäces. Fettextraktion aus Fäces u. V. v. Lecithin (Long) 565.
Faserstoffe. Reagens auf Holzstoff (Bergé) 1088. — Unters. beschwerter Seide (Gnehm u. Dürsteler) 1364. — Unterscheidung v. Sulfit- u. Natronzellstoff (Schwalbe) 1784.
Sprengstoffe, Zündwaren. Analyse der Dynamitgelatine (Stillman u. Austin) 365. — Sprengstoffprüfung (Will) 917. — Best. von Nitroglycerin in Cordit (Silberrad, Phillips u. Merriman) 1023. 1291. 1784.
Verbandstoffe. Unters. chirurgischer Nähseide (Budde) 568.
Verschiedenes. Schreibmaschinenbänder (Doyle) 567. — Zelluloidanalyse (Dubovitz) 1364. — Analyse von nach ungarischer Methode gegerbtem Leder (Jean) 1584.
Über Nahrungsmittelanalyse siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie. S. XXXVIII und XXXIX.

Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.

Dialyse bei toxikolog. u. pharmaz. Unterss. (Kühne u. Maafs) 1088. — Fehler beim toxikolog. Nachweis von HCN (Ganassini) 1783.
Best. v. Bakterien in Fll. (Hesse u. Niedner) 636.
Forenser Nachweis neuerer Arzneimittel (Panzer) 174. — Forensische Eiweifsdifferenzierung (Friedberger) 174. — Anwendung von biolog. Methoden zur Analyse von Nahrungsstoffen (Vandevelde) 568.
Best. v. gelöstem O in physiolog. Salzlsgg. (Barcroft u. Hamill) 980. — Leitfähigkeit u. Gefrierpunkte v. Körperflüssigkeiten bei Gesundheit u. Krankheit (Wilson) 1863. — Rk. auf freie HCl im Mageninhalt (Simon) 1883.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Apparate.

Mischregler zur Erzielung eines Gasgemisches v. bestimmter D. (Gasmaschinenfabrik-Akt.-Ges.) 78*. — Winkelkörper für Reaktionstürme (Rabe) 175. — Füllmaterial für Schwefelsäuretürme (Heins) 175; (Lunge) 826; (Liebig) 1883. — Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer scheibenförmigen elektrischen Flamme (Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni) 184*. — Thermoelektr. Pyrometer (Bristol) 186*. — Sättigungsapp. zur Darst. v. $(NH_4)_2SO_4$ (Zimpell) 381*. — Vorrichtung zum Verdampfen von Sole etc. (Maschinenbauanstalt Hum-

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Anorganischen und der Organischen Chemie.

boldt) 381*. — Best. des Luftgehaltes des Dampfes von Dampfkesseln (Thiele) 463. — Einrichtungen z. Weichmachen des W. (Royle) 463. — Vorrichtung zur Überhitzung von Gasen oder Dämpfen mittels Elektrizität (Diesler) 579*. — Filterplatten (Klein u. Schanzlin&Becker) 718. — Wasserkolbenluftpumpe (v. Ihering) 718. — App. zur Verwertung des Luftstickstoffs (Neuburger) 719. — Elektr. Versuchsofen mit kleinstückiger Kohlenwiderstandsmasse (Simonis u. Rieke) 827. — Mechan. Röstofen beim Bleikammerprozeſs (Hartmann u. Benker) 827. — Universaltrockenapp. (Heyl) 827. — Aufrechterhaltung v. gleichmäſsigem Druck in den Kühlschlangen der Dephlegmatoren u. Abscheid. der leicht flücht. Nebenprodd. der Gärung (Pampe) 923*. — Trennung fl. u. fester schmelzbarer Stoffe in Filterpressen (Wagner-Schmidt) 924*. — App. zur Gasentw. unter beliebig hohem Druck (Stroh) 925*. — App. zur Darst. von Disulfitlauge (Stebbins) 927*. — Schutz der Cu- oder Messingrohre in den Heizkörpern der Zuckerindustrie (v. Niessen) 940.* — Gegenstände aus Magnesia, $MgCl_2$-Lsg., Zellulose u. Harz (Lainé) 1096*. — App. z. Konzentrat. von H_2SO_4, HNO_3 etc. (Evers) 1668*. — Vorrichtung z. Eindampfen v. Fll., besonders v. H_2SO_4 (Groſse-Leege) 1668*. — Membranfilterpresse (Hankel) 1788. — Herst. eines Vakuums (Soddy) 1747*.

Elektrochemie.

Elektrolyt. Metallgewinnung (Mewes) 75. — Elektrolyt. Behandl. von elektrolyt. Schlamm (Betts) 175. — Behandeln von Gasen mit dunklen Entladungen (Schneller u. Koelemann) 925*. — Elektrolyse zähfl. Körper (Wunder) 926*. — Elektrolyt. Darst. von Halogensauerstoffsalzen (Deutsche Solvay-Werke) 928*. — Techn. Elektrochemie (Engelhardt) 1142. — Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektr. Entlad. (de Mare) 1147*. 1742*. — Elektrolyt. Darst. von Gasen (Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co.) 1370*. — Entwässerung mittels Elektroosmose (Farbwerke) 1741*.

Elektrolyt. App. (Atkins) 184*. — Elektrode (Oettel) 184*. — Rührvorrichtung an elektrolyt. Zellen (Wildermann) 382*. — Hg-Kathode für die Elektrolyse von Salzlsgg. (Sinding-Larsen) 383*. — Metall. Zusatz zur wirksamen M. alkal. Sammler (Kölner Akkumulatoren-Werke G. Hagen) 576*. — Darst. von elektrolytisch wirksamem Eisenmaterial für negat. Polelektroden von alkal. Sammlern (Edison) 576*. — Widerstandsmaterial aus zerkleinertem Kohlenstoff (Hopfelt) 577*. — In Röhren eingeschloss. Drahtwiderstand mit hohem Temperaturkoeffizienten (Physik.-techn. Lab.) 577*. — Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalls der posit. nach der negat. Polelektrode bei Sammlern (Löwenstein) 577*. — Herst. von Sammlerelektroden aus gewellten Bleiplatten (Darling u. Chronik) 577*. — Schmelzsicherung (Hartig) 577*. — Herst. künstlicher, bes. für Dynamobürsten geeigneter Kohlen mit Metalleinlage (Ringsdorff) 578*. — Flüssigkeitswiderstand (Felten & Guillaume-Lahmeyerwerke) 578*. — Elektr. Widerstandskörper aus Borcarbid, Siliciumcarbid etc. (Chem.-elektr. Fabrik Prometheus) 936*. — Positive Polelektrode (Heymann) 936*. — Elektrolyt. App. für Bleichlauge (Vogelsang) 1091*; (Kother) 1147*. — Regenerierung elektr. Sammler (Luckow) 1094*. — Elektr. Sammler mit alkal. Elektrolyten (Edison) 1094*. — Bogenlichtelektrode (Allgem. Elektrizitäts-Ges.) 1095.* — Carbidhaltige Bogenlichtelektrode (Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft) 1095*. — Bogenlichtkohle für hochaktinisches Licht (Marquart) 1095*. Akkumulatorentechnik (Roloff u. Siede) 1221. — Aluminiumzellen (Büttner) 1883.

Technologie des Wassers.

Wasserlösl. Kesselstein (Thiele) 176; (Racine) 176. — Grundwasserenteisenung (Oesten) 365. — Verh. einer Bacillenwolke im fliefsenden W. (Busch) 568. — Flufswasserreinigung (Schreib) 637. — Selbstreinigung im W. (Hofer) 637. — Darst. einer Lsg. von Eisenhydroxyd zur Wasserreinigung (Schweikert) 930*. — Sterilisation von W. etc. mit unl. Erdalkalimanganaten (Cambier, Tixier u. Adnet) 939*. — Regenerierung von W. mit ozonisierter Luft oder O (Afsmann) 1682*.

Technologie der Abwässer.

Reinigung der Abwässer (Ramsay) 569; (Dyckerhoff & Widmann) 1152*. — Verunreinigung von Grundwasser durch Abwässer einer Harzverarbeitungsanlage (Farnsteiner) 569. — Biolog. Behandlung von Abwässern (Dibdin) 569; (Travis) 1028*. — Abwasserfrage u. Textilveredelungsindustrie (Wagmann) 719. — Die Donau und die Abwässer von Wien

(Brezina) 827. — Verwendung u. Reinigung der Abwässer, insbes. der Schnitzel- u. Diffusionswässer (Emmrich) 917. — Reinigung von Abwässern mittels eines Luftstroms (Tralls) 940*. — Kolloide in Abwässern (O'Shaugnessy u. Kinnersley) 1365. — Einfluſs der Salzbestandteile von Seewasser auf die Zus. von Abwässern (Purvis und Coleman) 1585. — Siehe auch: Hygiene u. Nahrungsmittelchemie S. XXXVIII u. Geologie S. XLIII.

Allgemeine technische Verfahren.

Reinigung von Gasen (Verein. Maschinenfabrik Augsburg u. Maschinenbaugesellschaft Nürnberg) 183*. — Beseitigung d. Krustenbildung an Heizflächen beim Eindampfen von Lsgg. (Lillie) 375*. — Trennung v. Gasgemischen (Clamond) 376*. — Verf., um Gegenstände gegen hohe Hitzegrade und chemische Agenzien widerstandsfähig zu machen (Kronstein) 728*. — Nasse Aufschlieſsung v. Silikaten (Gibbs) 929*.

Komprimierte Gase, Bomben etc.

Verflüssigung u. Zerlegung von Gasgemischen (Claude) 934*.

Metalloide.

Anorg. chem. Industrie (Rauter) 176. 1142.

Herst. von O (v. Linde) 935*. — Darst. v. O u. H durch Elektrolyse von W. (Vareille) 1744*.

Haltbarmachen von verd. Lsgg. von H_2O_2 (Heinrici) 1096*.

Darst. von Persulfaten durch Elektrolyse (Konsortium f. elektrochem. Industrie u. Müller) 185*; (Konsortium für elektrochem. Industrie) 928*; von haltbaren Hydrosulfiten (Badische) 378*. 379*; v. S aus H_2S (Chem. Fabrik Rhenania und Projahn) 926*; v. Schwefelblüte (Walter) 1742*. — Entfernung d. Saus Leuchtgasreinigungsmassen (Bécigneul) 1743*.

Schwefelsäurekontaktprozeſs (Akt.-Ges. f. Zinkindustr. vorm. Grillo) 176; (Wöhler, Foss u. Plüddemann) 1738. — Darst. von SO_3 nach der Kontaktverf. (Farbwerke) 184*; von H_2SO_4 (Soc. anonima L. Vogel etc.) 186*. — Stickoxyde und Bleikammerprozeſs (Lunge u. Berl) 866. — Niedenführscher Intensivbetrieb (Hartmann u. Benker) 719. — Verhalten des Se im Schwefelsäurebetriebe (Littmann) 980. — Nachweis von N_2O in d. Bleikammergasen (Hempel) 1088. — Bleikammerprozeſs (Littmann) 1143. — Schwefelsäurefabrikation (Feigensohn) 1291. — Gloverturmprozeſs; Herst. v. H_2SO_4 in Türmen (Neumann) 1884. — Vorgänge im Glover u. in den Bleikammern (Lunge) 1886.

Funktion d. Katalysators im Deaconprozeſs (Lewi u. Voghera) 827. — Entfernung v. Cl aus Rohbrom (Kubierschky) 1092*.

Darst. von HNO_3 aus Salpeter u. H_2SO_4 (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 185*; endothermer Verbb. durch Erhitzung (Pawlikowski) 376*. — Überführung nitroser Gase in HNO_3 oder salpetersaure Salze (Klaudy) 849. — Skoglundverf. zur Darst. v. HNO_3 (Otto) 1886.

Verwertung des N d. Atmosphäre zur Gewinnung v. Düngemitteln etc. (Frank) 369. — Konzentration v. verd. HNO_3 (Dieffenbach) 1091*. — Elektr. Stromverteilung zur Darst. von N-Verbb. aus Gasgemischen (Initiativ-Komitee f. die Herst. v. N-halt. Prodd.) 1091*. — Darst. v. Alkalinitriten aus Nitraten (Boehringer & Söhne) 1092*; von Alkalinitrit (Kunheim & Co.) 1092*; v. NH_3 durch Überleiten von Luft u. H_2O-Dampf über h. Torf (Ireland u. Sugden) 1148*. — N-Quellen (Caro) 1366. — Überführung des bei der Behandlung von Luft mit Elektrizität entstehenden Gasgemisches in NH_3 (Cassel) 1370*. — Darst. von NH_4NO_3 (Feld) 1744*.

Eisenschüssiger Koks aus Kohle u. Gichtstaub (Werndl) 370. — Gieſserei- u. Hochofenkoks (Wüst und Ott) 688. — Elektr. Widerstandsofen zur Messung hoher Temperaturen mit dem optischen Pyrometer (Lampen) 828. — Temperaturmessung bei der B. von Carborundum (Tucker u. Lampen) 829. — Carborundum u. Siloxicon (Acheson) 983. — Darst. v. Graphit (Frank) 1092*. — Techn. Gewinnung von Graphit u. amorphem C (Donath) 1585.

Herst. ll. Verbb. der H_3PO_4 mit SiO_2 (Wolters) 575*. — Wasserhaltige Erdalkalialuminatsilikate (Gans) 928*. — Körper aus Silicium- oder Borcarbid (Bölling) 1028*. — Darst. v. Elementen wie Si, Al etc., deren Reduktionstemp. der Verflüchtigungstemp. nahekommt (Tone) 1150*.

Herst. von reinem H aus Wassergas (Frank) 1090*. 1743*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Beseitigen d. Kaliendlaugen mittels Kalk u. Verwendung zum Bergeversatz (Mehner u. Plock) 373*.

Elektrolyt. Darst. v. Na-Persulfat (Konsortium f. elektrochem. Industrie und Müller) 380*. — Darst. von reinem Salz (Tee und Perkes) 382*. — Darst. von perchloratfreiem Natronsalpeter (Eger) 468*; von Ätzalkali (Crudo) 929*.
Ammoniaksoda-Industrie (Jurisch) 1221. 1866. 1789. 1784.
Zers. des K-Mg-Carbonats bei der Pottaschedarst. (Salzbergwerk Neu-Staßfurt) 382*. — Darst. von Pottaschelsg. aus roher Wolle (Bernhardt) 1591*.
Darst. v. Dicalciumphosphat (Bergmann u. Berliner) 575*; v. Kalkstickstoff (Erlwein) 849. — Stuckgips aus gefälltem u. dann gebranntem Gips (Koepp & Co.) 1028*. — Abscheidung v. Verunreinigungen aus Metallbädern (Mathesius) 1700*. — Herst. v. Erdalkalihydroxyd (Schulze) 1744*.
Darst. von Bariumsuperoxydhydrat und -superoxyd (Merck) 185*. — Herst. von porösem BaO (Schulze) 884*. — Redukt. von Ba-Manganiten (Limb) 1669*. — Darst. von Bariumpercarbonat (Merck) 1743*.
Darst. v. Mg- und Zn-Superoxyd (Merck) 880*; v. Tonerde u. Alkalisilikat aus natürl. Doppelsilikaten (Levi) 1147*; v. Al_2O_3 aus Bauxit (Curtius & Co.) 1148*. — Trennung der Beryllerde v. Tonerde u. event. Fe (Bran u. Van Oordt) 1370*. — Kristallisierter, nicht verwitternder Natronalaun (Bock) 1745*.
Elektrolyt. Darst. v. Ce etc. (Borchers u. Stockem) 991*. — Thoriumindustrie (Böhm) 1463.

Glas- und Tonwaren.

Glasindustrie (Dralle) 176.
Einrichtung zum Schutz von Quarzglasgefäßen (Heraeus) 578*. — Darst. von Hohlkörpern aus Quarglas (Heraeus) 735*. — Blasenfreies Quarzglas (Heraeus) 1631*.
Faulen der Tone u. Ursachen ihrer Plastizität (Rohland) 283. — Temperaturbeobachtungen beim Brennen v. Waren aus feuerfestem Ton (Hancock) 829. — Steingutmasse (Müller) 938*. — Metallndd. auf Email u. Glas (Franchet) 1534.

Phosphate, Dünger.

Zerkleinerung von Thomasschlacke durch Wasserdampf (Mathesius) 642*.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Herst. v. trocknem Sorelzement (Abel, Janson u. Rocke) 187*. — Magnesiazement (Biddel, E. u. G. J., und Nutz) 939*. — Volumenkonstanz v. Portlandzement (Campbell u. White) 1664.
Herst. von künstl. Marmor, Granit etc. (v. Türckheim u. Lefranc) 188*. — Einfluß der Entwässerungstemperatur des Alabasters auf das Binden des erhaltenen Gipses (Leduc u. Pellet) 983.
Leichtsteine aus Sägespänen, Gips und Leimwasser (Schulze) 989*.

Metallurgie.

Petroleumkoks für metallurg. Laboratoriumszwecke (Doeltz) 370. — Ausbeute v. Antimon- u. Wolframerz (Ackermann) 918. — Metallurgie u. Hüttenkunde (Neumann) 1785.

Aufbereitung.

Aufbereitung v. Erzen etc. (Venator) 78*; v. Kupfererzen (Witt) 78*. — Abrösten v. Feinkiesen (Winteler) 570. — Brikettieren mulmiger Eisenerze (Rouse u. Cohn) 576*; (Goldschmid) 936*. — Hydrometallurgie Cu-haltiger Pyrite (Truchot) 638. — Sulfatisierende Röstung v. sulfid. Erzen (Vondráček) 1089. — Elektr. Schmelzen (Haanel) 1144. — Entschwefelung v. Schwefelerzen (Carmichael) 1150*.

Apparate.

Vorrichtung zur magnet. Aufbereitung von Erzschlämmen oder -sanden, bes. von Eisenerz (Gröndal) 78*. — Vorrichtung zur naßmagnet. Aufbereitung (Bring) 372*; zur Oxydat. v. Metallen (Fink-Huguenot) 884*; zur Reinigung v. Hochofen- u. anderen Gasen (Schwarz) 1667*.

Eisen.

Si-Verbb. des Fe. B. von Siliciden im elektr. Ofen (Vanzetti) 830. — Erzeugung v. Eisenschwamm aus Erz und Kohle (Gröndal) 935*.
Metallographie in der Eisenindustrie (Heyn) 176. — Abscheidung der in Hochofengasen etc. enthalt. festen, magnetisierbaren Bestandteile (Elsner) 183*. — Elektr. Eisen- u. Stahlerzeugung (Otto) 1463.
Herst. v. Roheisen im elektr. Ofen (Cirkel) 639. — Vorfrischen von fl. Roheisen durch oxydisches Eisenerz (Nau) 936*. — Eisen u. Calcium (Watts) 1222.
Molekulare Vorgänge beim Härten (Böhler) 468. — Innerer Aufbau gehärteten u.

angelassenen Werkzeugstahls (Heyn u. Bauer) 463. — Metalle zur Hartstahlfabrikation (Pratt) 464. — Stahlschmelzen (Ruhfus) 639. — Best. der Umwandlungspunkte von Stahlen mittels des elektr. Widerstandes (Fournel) 639. — Stahlsorten u. die Vorgänge beim Härten (Poech) 640. — Härtebest. fester Körper (Lermantow) 830. — Änderungen des elektr. Widerstandes der Stahle (Fournel) 918. — Kupferstahle (Breuil) 464. 1023. 1292. — Herst. v. Stahl (André) 1026*. — Wrkg. des Erhitzens bei C-reichen Stahlsorten (Campbell) 1665.
Erblasen von Stahl u. Flufseisen in der Birne (Talbot u. Gredt) 642*. 643*.

Unedle Metalle.

Gewinnung farbloser $ZnCl_2$-Laugen aus Abfalllaugen (Goldschmidt) 384*. — Gewinn. von Zn u. a. flüchtigen Metallen (Mehner) 835*. — Fällung von $MgSO_4$-halt. $ZnSO_4$-Lsgg. mit Ätzkalk (Zinkgewinnungsgesellschaft) 836*. — Abrösten von Zinkblenden ohne C-haltigen Brennstoff (Maschinenbauanstalt Humboldt) 837*. — Entzinken v. Kiesabbränden (Elektrische Zinkwerke) 935*. — Darst. v. Zn aus Zinksilikathaltigen Erzen mittels Zn-Salzlsgg. (Cunnington) 990*. — Elektrolyt. Darst. poröser Zn-Platten (Polzeniusz u. Goldschmidt) 1701*. —
Wiedergewinnung des Sn (Mennicke) 283. — Darst. v. SnO_2 (Foersterling) 930*.
Darst. des PbO_2 (Friderich, Mallet u. Guye) 465. — Auslaugen von Erzen etc., welche Kadmium u. Blei als Oxyde enthalten (Unger) 736*. — Entschwefeln der rohen Pb-, Ag- u. Au-Erze (Savelsberg) 836*. — Elektrolyt. Darst. von Bleiweifs (Washington) 988*. — Bleiweifsdarst. (Gebr. Heyl & Co. u. Wultze) 988*. — Darst. von Bleiacetat (Gebr. Heyl & Co. u. Wultze) 1093*. — Entschwefelung von Bleiglanz (Moslard) 1886.
$CuSO_4$-Gewinnung aus Kiesabbränden u. minderwert. Kupfererzen (Millberg) 75. — Hammergarmachen von Cu mittels Si oder Siliciden (Gloger) 176. — Raffinierung u. Verarbeitung des Cu (Platten) 465. — Wrkg. gewisser Elemente auf Struktur u. Eigenschaften des Cu (Hiorns) 830. — Darst. v. Cu aus totgerösteten oder oxydischen Cu-Erzen (Weiller, P. u. A.) 836*.
Aufschliefsung von Chromeisenstein (Chem. Fabr. in Billwärder, vorm. Heil & Sthamer) 384*. — Schwefelung v. oxydischen Erzen etc., bes. von Ni- u. Co-Erzen, mit S oder S-haltigen Zuschlägen, Kohle u. Flufsmitteln (Savelsberg) 836*. — Abscheidung v. Vanadinsäure aus Alkalivanadatlsgg. (Herrenschmidt) 927*.
Darst. v. NH_4-Vanadat u. Na-Uranat (Ohly) 465. — Herst. v. Nickelniederschlägen (Elektro-Metallurgie) 1027*.
Darst. Wo-halt. Legierungen durch mechanische Fliefsvorgänge (Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen) 838*. — Mkr. Struktur von Cu-Legierungen (Jacobsen) 1367. — Legierungen von Fe, Ni, Mn u. Co (Kedesdi) 1693.

Edle Metalle.

Cyanidverf. f. Silbergolderze (Oxnam) 640.
Auslaugen von Golderz mit KCN-Lsg. (Rasche) 836*. — Goldindustrie am Witwatersrand (Denny G. A. u. H. S.) 1144.
Pt-Produktion i. J. 1903 (Pratt) 466.

Verarbeitung der Metalle.

Elektrolyt. Abscheidung v. Fe aus wss. Lsgg. seines Chlorürs u. Sulfats (Ryss u. Bogomolny) 1292.
Elektrolyt. Verzinnen von Gegenständen aus Al (Basse u. Fischer) 187*. — Bleilöten vermittels elektr. Widerstandserhitzung (Herkenrath) 283. — Chemie der Eisenemaillierung (Vondráček) 370. — Zementieren v. Metallen (Lamargese) 576*. — Zementieren von Eisen u. Stahl (Lamargese) 576*. — Elektrolyt. Abscheidg. eines Überzugs von Sn od. Zn, bes. auf Eisen u. Stahl (Pfanhauser u. Fischer) 837*. — Veredeln von Al-Legierungen durch Glühen u. Abschrecken (Centralstelle für wissenschaftl.-techn. Unterss.) 837*. — Härten von Tantalmetall (Siemens & Halske) 837*. — Härten v. Cu u. Cu-Legierungen mit $CuSO_4$ (Renstrom tempered copper company) 838*. — Löten v. Al u. Al-reichen Legierungen (Fries) 838*.

Zuckerfabrikation.

Zuckerfabrikation auf Java (Pellet) 570. — Zuckerindustrie (Fallada) 719. — Rübenzuckerfabrikation (Claassen) 918.
Rohrzuckermelassen von Java (Pellet) 283. — Benutzung des Schleudersalzes zum Ausdecken d. Sr-Disaccharates (Andrlík) 284. — H_2O_2 als Bleichmittel für Zuckerlösungen (Gahrtz) 284. — Verwendbarkeit der Hydrosulfite als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation (Herzfeld) 570. — Fabrikmäfsige Darst. reinen Ahornzuckers u. -sirups (Fisher) 570. — Füllmassenarbeit (Robart) 831. — Beziehun-

gen zwischen Gehalt der Rüben u. Reinheit des Diffusionssaftes (Sachs) 831. — Acidität der Diffusionssäfte (Grosjean) 831. — Totalextraktion des Zuckers (Lallemant) 831. — Blauer Farbstoff aus Melasse (Schubert) 831. — Strontianentzuckerung (Ost) 832. — Bakterien u. deren zuckerzerstörende Wrkg. in der Diffusionsbatterie (Neide) 918. — Zurückhaltung der Eiweifskörper etc. der Rüben in den Schnitzeln (v. Lewicki) 991*. — Diffusion von Rübenschnitzeln oder Bagasse (Steckhan) 991*. — Maische zur Förderung der Kristallisation von Zuckermassen etc. (Drost) 992*. — Reinigung von Zuckerlsgg. (Schetke-Raffay) 992*. — Gehalt der Rüben an hochpolarisierend. Substanzen (Neumann) 1023. — Formaldehyd in Karamelisationsprodd. (Trillat) 1089. — Saftgewinnung aus Rüben (Claassen) 1144. — Beziehungen zwischen Zuckergehalt der Rüben u. Reinheit des Diffussionssaftes etc. (Sachs) 1144. — SO_2 in der Zuckerfabrik (Pellet) 1293.

Kohlehydrate.

Weifsmachen der Mehle (Fleurent) 371. — Trocknung von Getreide (Hoffmann) 1024. — Stärkefabrikation (Hanow) 1463.

Acetylzelluloseemulsionen für photograph. Zwecke (Farbenfabriken) 187*. — Zellulosen (Ernest) 284. — Kupferalkalizellulose (Normann) 719. — Ersatz von S durch Pyrite in der Fabrikation v. Sulfitzellulose (Falding) 1144. — Kupferhydroxydzellulose (Bemberg) 1149*. — Herst. v. Lösungen der Zelluloseester und anderer Bestandteile von Lacken (Lederer) 1544*. — Harzgehalt v. Zellstoffen (Herzberg) 1785.

Befeuchten von Dextrin (Uhland) 1702*.

Produkte der Gärung.

B. von H_2S durch Hefe (Will u. Wanderscheck) 570. — Reinhefefabrikation (Elion) 832. — Darst. von Reindiastase (Fränkel) 922*. — Erzeugung von Preſshefe (Kruis u. Ringhoffer) 922*. — Gewinnung von Zymasewürze (Lorenz) 1741*.

Vergorene Maischen u. Schlempen (Hanow) 176. — Herst. fuselölarmer oder -freier vergorener Fll. (Koch) 182*. — Raffinieren von Rohspiritus mittels H_2O_2 (Petersen-Schepelern u. Schwanenflügel) 182*. — Homogenität der Maischen in Gärung (Dejonghe) 284. — Mikrobenarbeit in der Brennerei (Boidin) 284. — Maischverf. (Schneible) 373*. — Betriebskontrolle einer landwirtschaftl. Spiritusfabrik (Szilágyi) 466. — Spiritusdenaturierungsmittel aus Exkrementen (Kluge) 922*. — Angriff von Lampen etc. durch denatur. Alkohol (Duchemin u. Caroll) 1293. — Ketonöl zum Denaturieren von Spiritus etc. (Karaseff) 1538*. — Spiritus- u. Preſshefefabrikation (Heinzelmann) 1740; (Hanow) 1785. — Chem. Kontrolle von Brennereien (Sidersky) 1740.

Weichwässer zur Darst. bestimmter Malztypen zur Bierbereitung (Seyffert) 922*. — Vergärung von Bierwürze (Nathan) 1666*.

Diastasegehalt von Malzen aus groſs- u. kleinkörnigen Gersten (Ellrodt) 177. 570. — Bereitung von Bierwürze aus Malz (Hellwig) 182*. — Sterilisierung des Malzes (Brauer) 285. — Gersten (Bergdolt) 1666; (Bergdolt u. Jais) 1666.

Hydraulische u. Spindelpressen. Einfluſs der Preſsoperation auf die Zusammensetzung des Mostes u. Weines (Schindler) 177. — Weinstatistik (Günther) 1367. — Berechnung des Zuckerzusatzes zu Most u. Wein (Seifert) 1586. — Zus. der beim Pressen gewonnenen Mostpartien u. der entspr. Weine (Reisch u. Trummer) 1586. — Einfluſs der Mostgewinnung, Gärung u. Behandlung des Jungweins auf dessen Beschaffenheit (Seifert) 1586.

Löslichkeit des Fe in Essig (Hoffmann) 1368.

Rasche Gärung von Apfelmost (Meunier) 1785.

Fette und Wachs.

Fettindustrie, Seifen- u. Kerzenfabrikation (Bornemann) 178. — Verseifung von Ölen durch Fermente (Urbain) 178. — Bereitung geruchloser Fettsäuren mit Fischöl (Sandberg) 285. — Fette u. fette Öle (Bornemann) 285; (Herbig) 571. — Oxydation von Leinsamenöl (Sabin) 466. — Fettanalyse u. Fettchemie (Fahrion) 720. — Zerlegung von wollfetthalt. Prodd. in einen W. leicht u. einen dasselbe schwer absorbierenden Teil (Lifschütz) 730*. — Beseitigung der bei der Reinigung v. Fettstoffen etc. mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Emulsionen (Fresenius) 730*. — Zerlegung von Fettkörpern (Société générale belge de déglycerination) 731*. — Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kernöl u. Kokosöl (Winter) 731*. — Kokosöl (Reijst) 832. — Extraktion von Oliventrestern durch CS_2 oder CCl_4 (Jür-

gensen) 1145. — Leicht emulgierbare Fette (Wörner) 1149*. — Abfallfette (Löb) 1369. — Fermentative Spaltung der Fette (Fokin) 1463. — Festmachen von fl. Fetten, Teeren etc. (Blafs, & Sohn) 1590*. — Extraktion des Glycerins bei der Fabrikation v. Alizarinöl (Syndicat international des producteurs de glycerine) 1785. — Ceresinindustrie 1369.

Nahrungs- u. Futtermittel.

Konservenindustrie (Krüger) 1740.
Darst. von Seidenfibroinpepton (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 838*.
Aufschliefsen holzartiger Stoffe zwecks Herst. eines Viehfutters (Lehmann) 838*. — Haltbares Trockenfutter aus Hefe (Wissensch. Station für Brauerei) 1151*.

Färberei.

Teerfarbenfabrikation (v. Georgievics) 371.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Buntätzen von Baumwollfärbungen (Cassella & Co.) 374*. — Tanninzimtsäureverbb. (Farbwerke) 1296*. — Redukt. organischer u. anorgan. Verbb. (Kapff) 1667*. — Bleichen pflanzlicher Faserstoffe (Pick u. Erban) 1741*. — Lösungsmedium u. Beizfähigkeit metallischer Beizen (Heermann) 1886.

Färben, Appretieren, Drucken.

Gärungsküpe (Wendelstadt u. Binz) 76. — Verf., Färbungen u. Drucke mit bas. Farbstoffen lichtechter zu machen (Anilin- u. Extraktfabriken vorm. Geigy) 182*. — Pflatschen oder Drucken von Sulfinfarben auf pflanzl. Fasern (Cassella & Co.) 183*. — Erzeugung v. Anilinschwarz auf Fasergemischen (Bethmann) 183*. — Ätzen von α-Naphtylaminbordeaux mit Hydrosulfit-Formaldehyd bei Abwesenheit von Fe-Salzen (Baumann u. Thesmar) 285. — Erzeugung zweifarbiger Effekte auf Wolle durch Aufdruck von H_2SO_4 (Grandmougin) 285. — $MgCl_2$ als Schlicht- u. Appreturmittel (Buchwald) 371. — Anwendung v. Phenol beim Wolldruck (Justin-Mueller) 371. — Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle (Bethmann) 374*. — Herst. seidenähnlicher Effekte (Fränkel u. Lilienfeld) 374*. — B. der Azofarbstoffe auf der Faser u. Wrkg. der Fettkörper während dieser B. (Justin-Mueller) 640. — Färben mit Schwefelfarbstoffen (Farbenfabriken) 923*. — Erzeugung v. Blauholzeinbadschwarz auf tierischen Fasern (Zänker) 923*. — Weifs- und Buntätzen gefärbter Böden (Badische) 924*. — Verunreinigungen des Weinsteinpräparats (Schwarz) 983. — Ätzen von α-Naphtylamingranat mit Formaldehyd-Hydrosulfit (Baumann, Thesmar u. Hug) 1293; mittels Formaldehydsulfoxylat (Scheunert u. Frossard) 1293. — Erzeugung echter Färbungen (Badische) 1296*. — $MgCl_2$ als Appreturmittel (Koerner) 1786.

Farbstoffe, künstliche.

Farbstoffe (Schwalbe) 178. 1145; (Reverdin) 1786. — Thioindigorot B (Alt) 286; (Martin) 286. — Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminosulfosäuren (Grandmougin) 286. — Darst. neuer Beizenfarbstoffe (Poirrier u. Ehrmann) 371. — Teerfarbenchemie (Bucherer) 832. — Anilinschwarz (Kertess) 1024; (Grandmougin) 1024. — Chromieren von Oxydations- u. Dampf-Anilinschwarzfärbungen (Erban) 1294. — Teerfarbstofflacke als Druckfarben (Valenta) 1535. — Beizenfärbende Säurefarbstoffe (Farbwerke) 1749*. — Verh. v. Farbstoffen gegen fl. SO_2 (Grandmougin) 1786. — Rote Farbstoffe (Kalle & Co.) 1887*. 1888*.

Monoazofarbstoffe. p-Nitranilinrot (Pomeranz) 178. — Darst. des roten Paranitranilinlackes (Wicktorow und Philippow) 178. — Beizenfärbende Monoazofarbstoffe (Cassella) 643*. — Monoazofarbstoffe (Kalle & Co.) 643*; (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 1793*; für Wolle (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 643*; (Farbenfabriken) 643*. — Azofarbstoffe (Farbenfabriken) 644*. — Nachchromierbarer Monoazofarbstoff (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 644*. — Spaltung v. Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit (Grandmougin) 832. — Blauer Monoazofarbstoff für Wolle (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 986*. — Beizenfärbende Monoazofarbstoffe; nachchromierbarer Monoazofarbstoff (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 987*. — Gelbe Monoazofarbstoffe (Farbwerke) 1540*. 1751*. — Für Farblacke geeignete Monoazofarbstoffe (Badische) 1541*. — Sulfinazofarbstoffe (Müller) 1587. — Herst. schwarzer chlorechter Azofarbstoffe auf der Faser (Farbwerke) 1741*. — Mono- u. Disazofarbstoffe (Badische) 1750*. — Roter Monoazofarbstoff für Farblacke (Farbwerke) 1750*.

Polyazofarbstoffe. Rotorangefarbener Disazofarbstoff (Farbenfabriken) 1540*. — Polyazofarbstoffe (Cassella & Co.) 1748*. — Disazofarbstoffe f. Baumwolle (Farbenfabriken) 1792*.

Oxyazofarbstoffe. Beizenfärbende o-Oxyazofarbstoffe (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 986*. — m-Amino-p-oxyazofarbstoffe (Wülfing, Dahl & Co.) 987*. — Für die Apparatenfärberei geeigneter o-Oxyazofarbstoff (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy) 1468*. — Beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoff (Farbwerke) 1540*. — o-Oxymonoazofarbstoffe (Farbwerke) 1540*. 1542*. 1793*. 1794*; (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 1748*. — o-Oxyazofarbstoffe aus 1-5-Aminonaphtol (Farbenfabriken) 1540*; für Apparatenfärberei (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy) 1750*. — Nachchromierbare o-Oxymonoazofarbstoffe (Cassella & Co.) 1793*.

Schwefelfarbstoffe. Lichtechtheit u. Ätzbarkeit von Schwefelfarbstoffen (Erban) 179. — Gelbe Schwefelfarbstoffe (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 648*. — Rötliche bis violettrötliche Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 648*; bis violette Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 1798*. — Blaue Schwefelfarbstoffe (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 649*; (Badische) 1799*; (Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel) 649*. — Nüancieren v. Schwefelfarbstoffen (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy) 1296*. — Rote bis rotviolette Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 1542*. — Gelbe bis grüne substantive Schwefelfarbstoffe (Maron) 1797*. — Violetter Schwefelfarbstoff (Farbwerke) 1798*.

Baumwollfarbstoffe. Blaue substant. Baumwollfarbstoffe (Badische) 1799*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Fälschung v. Minium (Frehse) 166. — Darst. roter Farblacke (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 186*. — Darst. v. Bleiweiß (Union lead and oil company) 650*; v. im Sonnenlicht weißbleibenden Lithoponen (Alberti) 651*. — Borultramarin (Hoffmann) 720. — Darst. eines schellackähnl. Kondensationsprod. aus Phenol u. Formaldehydlsg. (Blumer) 724*; violetter Farblacke (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 726*; v. Zinksulfid (de Stucklé) 726*; einer weißen Deckfarbe (v. Rockenthien) 726*; S-halt. Antimon- u. Arsenfarben (Brunet) 727*. — Harzfarben aus Pigmenten u. Elemiharz (Büttner) 728*. — Darst. einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe (Ullrich u. Freund gen. Müller) 729*. 1590*. — Ultramarine (Chabrié u. Levallois) 918. — Ölfarben oder Pasten aus Zinkoxyd (Parrot) 1096*. — Farblacke (Blumer) 1544*.

Firnisse u. Sikkative. Darst. wasser- u. öllöslicher Salze v. Farbbasen (Badische) 727*. — Theorie der Firnisse (Tixier) 1698.

Leim. Darst v. Leim u. Gelatine aus Knochen (Hilbert u. Bayerische Akt.-Ges. f. chem. u. landwirtschaftl.-chem. Fabrikate) 780*. — Schäumender Leim (Watson) 833. — Vorbereitung der Knochen für die Leimgewinnung (Hilbert u. Bayerische Akt.-Ges. f. chem. u. landwirtschaftl.-chem. Fabrikate) 729*. — Messungen v. Gelatiniertempp. u. DD. v. Leimlsgg. (Winkelblech) 1024. — Gelatine u. Leim (Buttenberg u. Stüber) 1585.

Photographie.

Gerbung der Gelatine bei der Entwicklung (Lumière u. Seyewetz) 179. 872. — Herst. von Farbenphotographien (Chem. Fabrik auf Aktien [Schering]) 187*. — Herst. v. lithograph. Druckfarben aus Firnis u. Glycerin (Charlottenburger Farbwerke) 575*. — Hervorrufen einer die aktinischen Strahlen ausschließenden Färbung des Entwicklerbads für photographische Aufnahmen (Société anonyme des plaques et papiers photograph. Lumière et ses fils) 839*. — Herst. lichtempfindl. photogr. Schichten mit Leukokörpern organ. Verbb. (Farbwerke) 839*. 1632*. — Unlöslichmachung der Gelatine durch Luftoxydationsprodd. der Körper mit Phenolcharakter (Lumière u. Seyewetz) 919. — Lichtempfindl. Platte für Farbenphotographien (Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils) 1027*. — Zum Entwickeln verwendbare Verb. des Hydrochinons (Soc. anon. des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils) 1224*. — siehe auch: Photochemie, S. IV.

Harze und ätherische Öle.

Gebleichter Schellack (Andés) 466. — Gewinnung des Kautschuks v. Manihot Glaziovii (Zimmermann) 640. — Emulgierung von Asphalt u. ähnlichen mit W. nicht mischbaren Stoffen (Mann) 728*. — Darst. von Pech aus Teer oder Teerölen (Chem. Fabrik Flörsheim Dr. Noerdlinger) 574*; (Wendriner) 729*. — Regenerierung v. Kautschuk (Alexander

u. Frank) 735*. — Plantagenkautschuk (Schellmann) 1535. — Kultur u. Kautschukgewinnung von Castilloa-Arten (Zimmermann) 1535.
Künstl. Darst. des Kampfers aus Terpentinöl (Schmidt) 722. — Reinigung v. Kienöl (Kaas) 730*. — Beseitigung des Geruches des russ. Kienöls (Heber) 730*.

Faserstoffe.

Faser- u. Spinnstoffe (Massot) 286. — Chem. Technologie der Spinnfasern (Loewenthal) 372.
Reinigen von Baumwolle (Matthews) 722. — Gewinnung reiner Fasern aus Baumwollsaathülsen etc. (Barth u. Minck) 733*.
Chlorierung der Wolle (Vignon u. Mollard) 286. 1145.
Lichtbeständige zinnbeschwerte Seide (Meister) 372. — Behandlung v. Seide mit Metallsalzen u. Eiweifsstoffen (Jochen Silk Weighting Company) 1667*.
Einw. schwacher Alkalilsgg. auf Pergamentpapier (Bartsch) 467. — Papiere u. Tinten (Vandevelde) 571. — Leimen von Papier mit Viskose (Beadle) 1886.

Künstliche Massen.

Metallisch elastischer Stoff aus Kautschuk, Guttapercha etc. u. feinen metallischen Spänen (Walker) 735*. — Ersatzmittel für Ebonit etc. aus Phenol u. Formaldehyd (Story) 990*. — Mit H_3PO_4 u. deren sauren Salzen erhärtende Masse (Steenbock) 1149*. — Plastische Massen aus Kaseïn etc. (Collardon) 1632*.
Herst. künstl. Leders (Sichling) 467.

Zelluloid.

Darst. von unentflammbarem Zelluloid (Woodward) 736*. — Verf., Zelluloid oder Nitrozellulosemischungen schwer entzündlich zu machen (Parkin) 736*. — Darst. zelluloidartiger Massen (Claessen) 736*. 1631*; (Zühl & Eisemann) 990*; (Badische) 990*; (Raschig) 1702*. — Zelluloid (Will) 1145.

Künstliche Seide.

Opt. Verhalten der Gelatineseide (Herzog) 372. — Darst. von künstl. Seide u. Gewebestoffen aus Pyroxylin-Acetonlsgg. (Vittenet) 733*. — Darst. künstlicher Seide (Société anonyme des plaques & papiers photographiques A. Lumière et ses fils) 733*. — Künstl. Fäden aus Zelluloselsgg. (Thiele) 990*. — Kunstseide (Lehner) 1369.

Holz.

Holzverkohlung (Klar) 722.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Heizung u. Beleuchtung (Bertelsmann) 287.
Wertverluste der Kohlen beim Lagern im Freien (Wolffram) 180. — Verkoken von Kohle etc. in Koksöfen (Otto & Co.) 375*. — Behandlung von nassem Torf u. anderem Verkokungsgut (Ekenberg) 375*. — Herst. von Briketts mit Sulfitzelluloseablauge (Elb) 924*. — Preſsfähige Braunkohle (Venator) 1026*. — Koks mit metalloxydhaltigen Stoffen (Otto & Co.) 1090*. — Entgasung von Steinkohlen (Constam und Schlaepfer) 1222. — Einteilung der Kohlen (Parr) 1786.
Erzeugung von Halbstoff aus Torf (Kirner) 839*. — Entwässerung von Torf (Schwarzer Diamant Adler & Kitzler) 924*. — Mit Oxystearinsäure gehärtete Paraffinkerzen (Standard oil company) 1096*.
S-Verbb. u. ungesätt. KW-stoffe im Kanad. Petroleum (Mabery u. Quayle) 76. — S-Gehalt des Petroleums (Kissling) 467. — Herst. von Emulsionen aus rohem Petroleum (Price) 640. — Kontinuierliche, fraktionierte Dest. von Mineralölen etc. (Hirzel) 731*. — Verarbeitung von Rohpetroleum (Seidenschnur) 731*. — Erdölindustrie (Kissling) 833. — Erzeugen u. Auffangen nichtoxydierender Schutzgase zum Fortdrücken von Rohpetroleum (Martini u. Hüneke) 939*. — Abscheid. der asphalt- u. harzartigen Stoffe aus Mineralölen etc. (Diamand) 989*. — Steinöl aus bituminösem Gestein (Endriss) 1090*. — Öle für Gasdarst. (Ross u. Leather) 1294. — Mineralöle etc. (Klaudy) 1740. — Festmachen von fl. KW-stoffen (Van der Heyden) 1741*. — Abhängigkeit der KpKp. der Erdöldestillate vom Barometerstand (Ubbelohde) 1886.
Schwefelkohle (Hübner) 180. — Gewinnung v. Nebenprodd. bei der Kohlendest. (Otto & Co.) 375*; bei der Steinkohlendest. (Otto & Co.) 1025*. — Verflüssigung v. Steinkohlenteerdestillaten (Knoll & Co.) 1150*. — Verkokung von wasserreichen Brennstoffen (Torfkoks-Gesellschaft) 1667*.
Braunkohlenteerindustrie (Graefe) 571. — Darst. v. wss. Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen etc. und rohen Mineralölen (Spaltehols) 735*.
Gewinnung eines in verd. Alkali ll. Prod. aus Birkenholzteer (Chem. Fabrik Flörsheim Dr. Noerdlinger) 574*. — Industrie der Teerprodd. (Russig) 1025.

Nutzbarmachung der Abgase der Ammoniumsulfat u. -chloridfabrikation (Van Eyndhoven) 186*. — Verwendung von Gips zur Gewinnung von NH_3 bei der Koksherstellung (Warth) 287. — Gewinnung v. Cyanverbb. aus Gasreinigungsmasse etc. (Gutknechts Erben) 381*. — Regenerierung v. z. Reinigung v. Leuchtgas benutztem Ammoniakwasser (Maréchal) 732*. — Gewinnung v. Leuchtgas (Adolfs-Hütte vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- und Kohlenwerke) 732*. — Vermeidung schädlicher Abflüsse bei d. Darst. v. $(NH_4)_2SO_4$ (Grossmann) 833. — Erzeugung v. CO_2-armem, teerfreiem Gas (Schmidt und Desgraz) 989*. — Gewinnung v. Leuchtgas u. dichtem Koks aus Staubkohle (Fürstliche Bergwerksdirektion in Waldenburg) 989*. — Darst. teerarmer Gase (Dinglersche Maschinenfabr.) 1149*. — Leuchtgasfabrikation (Röhm) 1369. — Gaserzeugung aus Öl u. glühenden Kohlen (Rincker u. Wolter) 1702*.

Gewinnung v. CO_2 aus Generatorgas (Behrens, E. A. u. J.) 926*. — Befreiung in Generatoren erzeugter Gase von SO_2 (Deutsche Bauke-Gas-Gesellschaft) 732*.

Glühstrumpf (Mewes) 372*. — Herst. von Leitern aus oxydierbarem Metall f. Glühlampen (Hyde u. Swan) 578*; v. Leuchtfäden für Glühlampen (Canello) 578*. 1095*; (Frenot) 579*. — Herstellung kalt leitender elektr. Glüh- oder Heizkörper (Fröhlich) 579*. — Se in d. Gastechnik (Raupp) 641. — Parfümierung von nicht riechenden Leucht- u. Heizgasen (Strache und Reitmayer) 733*. — Glühkörper mit Kupfersellulose als Oxydträger (Bruno) 919; (Drossbach & Co.) 1147. — Leuchtkörper für elektr. Glühlampen (Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Gesellsch. Auer-Gesellschaft) 937*. — Rauchfreie, nicht explosive Leuchtsätze (Gekawerke und Krebs) 938*. — Neue elektr. Glühlampen (Böhm) 1025. — Beleuchtungswesen (Strache) 1025. — Wolframlampe (Uppenborn) 1370. — Flüssigkeit f. Leucht- u. Kraftzwecke (Verein d. Spiritusfabrikanten i. Deutschland) 1590*. — Glühkörper aus Kunstseide (Müller) 1693; aus Wolfram etc. u. Leitern zweiter Klasse (Konsortium f. elektrochem. Industrie u. Nernst) 1701*.

Berechnung d. Nutzeffektes v. Feuerungsanlagen (Geipert) 180; (Hudler) 1887. — HCN in Feuerungsgasen (Jurisch) 181. — Widerstandsmasse für elektr. Öfen (Girod) 579*. — Heizung mittels $CaCl_2$-Lsg. (Société Casimir Bez et ses fils) 735*. — Thermophormasse (Heiliger) 735*. — Zers. fester Heizstoffe bei langsam gesteigerter Temp. (Börnstein) 920.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Zündung von NO_2-Verbb. als Explosivstoffen in Patronen (Borland) 467. — Verhütung der Explosion von Petroleumlampen (Dennstedt) 641. — Herst. gelatinöser Nitroglycerinsprengstoffe (Schachtebeck) 840*; von Nitrozellulose (Thomson, J. M. u. W. Th.) 840*. — Sprengstoffe (Roth) 840*; (Kelbetz) 1151*; (Müller-Jacobs) 1151*. — Abscheidung des Nitroglycerins bei seiner Darst. (Möller) 840*. — Die Cheddite (Bravetta) 921. — Dinitroglycerin (Volpert) 921. — Ungefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe (Roewer) 988. — Schiefspulver u. Kugeln von 1641 (Silberrad u. Simpson) 1089. — Wettersichere Sprengstoffe (Bichel) 1151*. — Reinigen u. Haltbarmachen v. Schiefsbaumwolle (Robertson) 1295. — Kriegspulver (Recchi) 1535. — Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie (Edelmann) 1536; (Stockmeier) 1588. — Schiefs- u. Sprengstoffindustrie (de Vries) 1536. — Gewehr- u. Geschützpulver (Ephraim) 1702*. — Fallhammermethode zur Best. der Empfindlichkeit von Sprengstoffen (Lenze) 1740. — Explosivstoffe (Noble) 1887. — Kohle in Nitrozellulose-Nitroglycerinpulvern (Monni) 1887.

Leder und Gerberei.

Ledertrocknung (Haenlein) 641. — Gutachten über Leder (Grimaldi) 641. — Theorie der Lederbildung (Fahrion) 1025. — Lederfärberei (Kauschke) 1787. — Einw. von Formaldehyd auf Gerbstoffe (Stiasny) 1887.

Absorptionskraft chromierter Haut für Tannin (Wood u. Holmes) 1222.

Verschiedenes.

Metalle u. Mineralien aus der Akropolis von Susa (Berthelot u. André) 468.

Patente.

Seite 78. 182. 372. 468. 571. 642. 723. 834. 922. 984. 1025. 1090. 1147. 1223. 1296. 1370. 1465. 1536. 1589. 1631. 1666. 1693. 1741. 1787. 1887.

Bibliographie.

Seite 188. 287. 387. 480. 580. 651. 1152. 1227. 1298. 1591. 1671. 1703. 1751. 1800.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
absol. absolut.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
At.-Gew. Atomgewicht.
AZ. Acetylzahl.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig. prozentig.
‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lggg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

77. JAHRGANG (5. FOLGE. 10. JAHRGANG) 1906. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. E. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. I. BLOCH IN STEGLITZ. — DR. C. BRAHM IN CHARLOTTENBURG. — DR. O. BRILL IN LONDON. — PROF. DR. M. DITTRICH IN HEIDELBERG. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. A. FRANZ IN BERLIN. — DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. F. HAHN IN BERLIN. — PROF. J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. F. HÖNIGSBERGER IN BERLIN. — DR. R. LEIMBACH IN KARLSRUHE. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN CHARLOTTENBURG. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — GEH. REG.-RAT. DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN CÖTHEN. — PROF. W. A. ROTH IN GREIFSWALD. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — DR. O. SACKUR IN BRESLAU. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. JAN v. ZAWIDZKI IN RIGA.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1902. I. BIS 1906. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1906.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr.	1— 1	Nr.	14—1097
„	2— 81	„	15—1153
„	3— 189	„	16—1229
„	4— 289	„	17—1301
„	5— 389	„	18—1373
„	6— 481	„	19—1469
„	7— 581	„	20—1545
„	8— 653	„	21—1593
„	9— 737	„	22—1633
„	10— 841	„	23—1673
„	11— 941	„	24—1705
„	12— 993	„	25—1753
„	13—1029	„	26—1801

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Chem Lab
JUL 23 1906

Nr. 1. S. 1—80.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2. 4. Juli.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Mager (R.), Schnellmischmaschine 1.

Schering (H.), Zerstreuungsapp. u. quantitat. absol. Zerstreuung 1.

Perkin sen. (W. H.), App. z. Messung magnet. Rotationen und zur Erzeugung von Natriumlicht 1.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jones (H. C.), Zus. der Hydrate v. Elektrolyten in wss. Lsg. 1.

Lehmann (O.), Struktur d. scheinbar lebenden Kristalle 2. — Kontinuität der Aggregatzustände und die fl. Kristalle 2.

Bakker (G.), Theorie der Kapillarschicht 2.

Lewis (G. N.), Potential der Sauerstoffelektrode 3.

Eijdman fils (F. H.), Kolorimetrie u. Best. der Dissociationskonstante der Säuren 3.

Luby (T. H.) u. Carse (G. A.), Beweglichkeit und Volumen der Ionen organ. SS. und Basen 3.

Campbell (N. R.), Radioaktivität von Metallen und ihren Salzen 4.

Vanino (L.) u. Gans (J.), Bologneser Leuchtsteine 4.

Robertson (Ph. W.), Kryoskopie der KW-stoffe u. ihrer Halogenderivv. in Phenollsg. 4.

Anorganische Chemie.

Rohland (P.), Temp. u. Farbintensität organ. Stoffe 5.

Henry (L.), Molekularer Zustand des W., seine chem. Konstitut. u. relat. Wert der Wirkungseinheiten des O-Atoms 6.

Kohlrausch (F.), Wrkg. der Becquerelstrahlen auf W. 6.

Boulouch (R.), Gemische v. P u. Phosphorsesquisulfid 6.

Kohlschütter (V.) u. Müller (R.), Kathod. Verstäubung von Metallen in verd. Gasen 7.

v. Tiesenholt (W.), Zus. d. Chlorkalks 7.

Gawalowski (A.), Löslichkeit des $BaSO_4$ in H_2O_2 7.

Parsons (Ch. L.) u. Robinson (Wm. O.), System BeO, Oxalsäure u. W. 8.

Matignon (C.) u. Trannoy (R.), Einw. v. NH_3 auf Neodymchlorid 8.

Van Bemmelen (J. M.), Absorptionsverbb. Unterschied zwischen Hydraten u. Hydrogelen und Modifikationen der Hydrogele (Zirkon- u. Metazirkonsäure) 9.
Brückner (K.), Verhalten des S zu Kaliumchromat u. -dichromat 10.
Döring (Th.), Verhalten d. aluminothermisch dargestellten Cr gegen Halogenwasserstoffsäuren 10.
Weinland (R. F.) u. Krebs (R.), Violette Chromisulfate 11.
Hönigschmid (O.), Silicid des Th u. Th-Al-Legierung 12.
Rây (P. Ch.), Fischers Salz u. seine Zers. durch Hitze 12.
Kohlrausch (F.) u. Henning (F.), Leitvermögen wss. Lsgg. von $RaBr_2$ 12.
Rosenheim (A.) u. Koss (M.), Halogenverbb. des Mo und Wolframs 13.

Organische Chemie.

Bone (W. A.) u. Andrew (G. W.), Rk. gut getrockneter Mischungen von KW-Stoffen u. O 14.
Bone (W. A.) u. Drugman (J.), Explosive Verbrennung von KW-stoffen 14.
Henry (L.), Die Alkoholfunktion 15. — Synthese des Pentamethyläthylalkohols 15.
Reif (J.), Einw. magnesiumorgan. Verbb. auf Crotonaldehyd 15.
Mulder (A.), Synthese sekund. gemischter Amine 15.
Tschelinzew (W.), Darst. individueller magnesiumorgan. Verbb. 16.
Loew (O.), Kondensat. des Formaldehyds 17.
Haehn (H.), B. der Ketone 17. 18.
Walker (J.) u. Wood (J. K.), Elektrolyse von Salzen der $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure 18.
Wood (J. K.), Br- u. OH-Derivate der $\beta,\beta,\beta',\beta'$-Tetramethylsuberinsäure 19.
Van Dorp (W. A.) u. (G. C. A.), Chloride der Fumar- u. Maleïnsäure u. Derivv. 19.
Fichter (F.) u. Schlaepfer (C.), α,γ-Dimethyl- und α-Äthylitakonsäure 20.
Rogerson (H.) u. Thorpe (J. F.), B. der Akonitsäure u. Citrazinsäure u. ihrer Alkylderivv.; Konstitut. der Akonitsäure 20.
Alberda Van Ekenstein (W.) u. Blanksma (J. J.), Benzal- u. Toluylderivv. der Oxysäuren 22. — Benzalderivv. der Zucker und Glucoside 23.
Pieraerts (J.), Hydrolyse der Raffinose mittels Citronensäure 24.
Wedekind (E.) u. Weisswange (W.), Synthese eines Diketons der Cyklobutanreihe 25.
Noyes (W. A.) u. Taveau (R. de M.), Kampfersäure: Derivv. der Aminolauronsäure 27.
Mascarelli (L.) u. de Vecchi (A.), Doppelsalze v. Jododerivv. mit $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ 27.
Holleman (A. F.), Einfluss von Zusätzen bei der Substitut. in aromat. Kernen 27.
Euler (H.), Pseudosäuren 28.
Blanksma (J. J.), Nitrierung des s-Nitro-m-xylols 29.
Sudborough (J. J.) u. Picton (N.), Einfluss von Substituenten im Trinitrobenzol auf die B. von Additionsprodd. mit Arylaminen 31.
Jackson (Ch. L.) u. Clarke (L.) Additive Verbb. von Arylaminen mit aromat. Nitroverbb. 32.
Mulder (A.), Synthese alkylierter Derivate des 2,4-Dinitranilins und der Isopropyl-2,4,6-trinitraniline 33. — Oxydat. der 2,4-Dinitraniline mit CrO_3 33. — Darst. v. Hexanitrodiphenylaminen 34.
Hawthore (J.), Acylthiocyanate 34.
Schroeter (G.) u. Rösing, Acylierung von Anilinsulfosäuren 35.
Seyewetz (A.) u. Bloch, Darst. aromat. Sulfamate 37.
v. Georgievics (G.), Konstitut. u. Körperfarbe von Nitrophenolen 37.
Stewart (A. W.) u. Baly (E. Ch. C.), Reaktionsfähigkeit substituierter Chinone 38.
Medinger (P.), Derivv. des Brenzkatechinmethylenäthers 38.
Borsche (W.) u. Fels (A.), B. ungesätt. Ketolaktone aus α,β-Diacylcarbonsäureestern 39.
Goldberg (I.), Phenylierungen bei Ggw. v. Cu 40.
Zelinsky (N.) u. Stadnikow (G.), Synthet. Darst. v. α-Aminosäuren 41.
Erlenmeyer jun. (E.) u. Barkow (C.), Stereoisomere Zimtsäuren 42.
Ruhemann (S.), Einw. von Phenylpropiolylchlorid auf Ketoverbb. 45.
Kohler (E. P.), Rk. zwischen α,β-ungesättigten Nitrilen u. organ. Mg-Verbb. 46.
Mannich (C.), Tautomerie d. Cyklohexanons 48.
Houben (J.), Darst. von Borneol u. Bornylacetat aus Pinenchlorhydrat 49. — Veresterung von Alkoholen und Phenolen 49.
Zeitschel (O.), Nerol; Darst. aus Linalool 51.
v. Soden (H.) u. Treff (W.), Identität des künstl. und natürl. Nerols 52.
Mc Kenzie (A.) u. Wren (H.), Asymmetr. Synthesen aus Brenztraubensäure-l-bornylester 53.
Klages (A.) u. Kessler (J.), Asymmetr. Diphenyläthylenoxyd 53.
Vongerichten (E.) u. Dittmer (O.), Überführung von Morphenol in Trioxyphenanthren 54.
Lagodzinski (K.), 1,4-Anthrachinon 55.
Konschegg (A.), Konstit. der aus dem p-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indolinbase 55.
Plotnikow (W.), Verbb. von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektr. Leitvermögen in Äthylbromid, Chlf. u. Bzl. 56.
Woker (G.), α-Naphtoflavonol 56.
Ullmann (F.) u. Maag (R.), Chinakridon 57.
Bernthsen (A.), Lohse u. Villiger, Methylenazur 58.
Pawlewski (B.), Synthesen der Ketochinazolinderivate 58.
Fischer (Emil) und Raske (K.), Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine 59.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 1. 4. Juli.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
JUL 23 1906
CAMBRIDGE, MASS.

Apparate.

R. Mager, *Schnellmischmaschine.* Beschreibung einer Maschine zum schnellen Mischen von trockenen, griesigen oder pulverigen Stoffen. Beschreibung s. Original. — Zu beziehen von R. MAGER, Görlitz. (Chem.-Ztg. **30**. 379. 25/4.) BLOCH.

Harald Schering, *Der Elster-Geitelsche Zerstreuungsapparat und ein Versuch quantitativer absoluter Zerstreuung.* Der ELSTER-GEITELsche App. ist für quantitative Messungen ungeeignet. Nur im gleichen Spannungsintervall und bei genau gleichen Dimensionen sind die Angaben verschiedener App. vergleichbar. Vf. stellt systematische Unterss. mit dem App. an, auf die Interessenten hingewiesen seien. (Ann. der Physik [4] **20**. 174—95. 11/5. [19/2.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

William Henry Perkin sen., *Ein bewährter Apparat zur Messung magnetischer Rotationen und zur Erzeugung von starkem Natriumlicht.* Vf. bespricht die Vorteile und Nachteile des gewöhnlichen Elektromagnets mit durchbohrten Polstücken sowie der langen Spule oder Schnecke als Mittel zur Erzeugung eines geeigneten magnetischen Feldes. Vf. konstruiert einen App., der die Vorteile der bisherigen vereinigen soll. Er verwendet eine kurze aber sehr starke Bewicklung und einen starken elektrischen Strom. Die Spule ist mit Stahl umgeben und hat durch die Mitte ein Rohr von Geschützmetall. Die gläsernen Meſsröhren befinden sich in dieser Röhre in einem metallenen Hohlraum, der auf jeder beliebigen Temperatur erhalten werden kann (s. die Abbildungen im Original). Vf. bespricht dann die Messung der Polarisationsebene und die Schwierigkeiten, welche daher rühren, daſs die Natriumflamme nicht völlig monochromatisch ist. Dies macht sich besonders bei der Messung groſser Rotationen fühlbar u. wurde vermieden durch Einschaltung eines Prismas mit gerader Durchsicht im Fernrohr des Analysators. Zum Schluſs wird eine Methode zur Erzeugung einer starken Natriumflamme beschrieben. Man benutzt einen groſsen Bunsenbrenner, durch dessen eines Luftloch eine dünne Röhre hindurchgeführt, deren Platinmundstück bis in die Mitte der Flamme reicht, und durch die Sauerstoff zugeführt wird. Über dieser Flamme befindet sich ein mit NaCl gefülltes Platinschiffchen. Bei der Temperatur der gewöhnlichen Bunsenbrennerflamme befindet sich das Salz in halbgeschmolzenem Zustande, während die innere Sauerstoffflamme eine Stelle bis zur Verflüchtigung des Salzes erhitzt. Man erhält so eine sehr intensive, lange Zeit aushaltende Natriumflamme. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 100—1. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 608—18. April.) POSNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry C. Jones, *Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von verschiedenen Elektrolyten in wässeriger Lösung gebildet werden.* (Z. f. physik. Ch. **55**. 385—434. — C. **1905**. II. 194 u. 1617.) BRILL.

O. Lehmann, *Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle.* (Cf. C. **1906**. I. 428.) Die vom Vf. als scheinbar lebend bezeichneten Kristalle des *p-Azoxyzimtsäureäthylesters* sind nicht wirklich lebend, weil ihnen u. a. die Selbstregulation in der Ausübung aller Einzelleistungen fehlt. Die Kristalltropfen haben eine innere Struktur; das Zusammenfliefsen ist also verschieden, je nachdem ob es nach übereinstimmender Orientierung geschieht oder nicht. Die fliefsenden Kristalle sind nicht, wie Vf. früher annahm, äufserst weiche, feste Körper, sondern trotz der polyedrischen Form wahre Fll. Fliefsen Tropfen in übereinstimmender Lage zusammen, so zeigt sich sofort eine einheitliche Struktur, während im anderen Falle Aggregate mit sehr komplizierter Innenstruktur (regelmäfsige Felderteilung) entstehen. Der Teilung geht eine Strukturänderung voraus. Zwischen dem Wachstum der scheinbar lebenden Kristalle u. dem Wachstum künstlicher Zellen besteht gar kein Zusammenhang, da die Kristalle homogene Gebilde sind, die durch Intussuszeption wachsen. Nicht der osmotische Druck ist dabei wirksam, sondern die Adsorptionskraft. Die Festigkeit der fliefsenden Kristalle ist in den verschiedenen Richtungen aufserordentlich verschieden, daher findet nur Längen-, kein Dickenwachstum statt. — QUINCKEs Verss., die Unterschiede zwischen amorphen und kristallisierten Körpern zu beseitigen, hält Vf. für aussichtslos. Die Bewegungserscheinungen der scheinbar lebenden Kristalle lassen sich nicht auf Differenzen der Oberflächenspannung zurückführen, da die Fl. um die Kristalle herum ja vollkommen isotrop ist; sie sind vielmehr Folgen des Wachstums u. möglicherweise Folgen von Temperaturschwankungen. (Ann. der Physik [4] **20**. 63—76. 11/5. [4/3.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. Lehmann, *Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle.* Die Beschaffenheit der Moleküle als solche soll in allen Aggregatzuständen die gleiche sein (Theorie der Kontinuität der Aggregatzustände oder Raumgittertheorie): damit ist die Existenz fliefsender und fl. Kristalle unvereinbar. Die Eigenschaften der fl. Kristalle lassen sich durch die Annahme einer unendlich feinen Emulsion nicht erklären. Die Kristalltropfen sind keine Emulsion, denn sie enthalten Kernpunkte und sind in polarisiertem Licht nach Feldern verschieden gefärbt, während in einer Emulsion nie ein Punkt vor einem anderen ausgezeichnet sein kann. Man mufs also die Kontinuitätshypothese aufgeben und die Moleküle in verschiedenen Aggregatzuständen als verschieden betrachten. Es gibt Fälle von plastischer Deformation der Kristalle, bei denen das Raumgitter völlig gestört wird. Es gibt molekulare Verschiedenheiten, die sich chemisch nicht konstatieren lassen: physikalische Isomerie, so z. B. beim NH_4NO_3, das in fünf Modifikationen auftritt. — Gegen die TAMMANNsche Erklärung der fl. Kristalle als Emulsion spricht auch das Auftreten einer Drehung beim Erwärmen, einer Rotation, deren Sinn nur von der Natur der Substanz abhängt, ferner das Verhalten im magnetischen Feld. Die fl. Kristalle können auch nicht, wie QUINCKE meint, breiartige Massen starrer Kriställchen mit einer sie umschliefsenden Fl. sein. (Ann. der Physik [4] **20**. 77—86. 11/5. [2/3.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bakker, *Zur Theorie der Kapillarschicht II.* (Cf. Ann. der Physik [4] **17**. 471; C. **1905**. II. 531.) Wird die Schichtdicke einer Seifenlsg. stetig verringert, so entstehen schwarze Flecke (NEWTON), deren Dicke mittels Leitfähigkeitsmessung und optisch zu 10 $\mu\mu$ bestimmt ist. Die Dicke der Kapillarschicht ändert sich an jenen Stellen plötzlich. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit der Theorie des Vfs. (stetige Dichteänderung), wie in ausführlicher mathematischer Diskussion gezeigt wird. Eine kurze Wiedergabe der Ausführungen ist unmöglich. (Ann. der Physik [4] **20**. 35—62. 1/5. [20/2.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Gilbert Newton Lewis, *Das Potential der Sauerstoffelektrode.* (Z. f. physik. Ch. **55**. 449—64. — C. **1906**. I. 1404.) BRILL.

F. H. Rijdman fils, *Über die Kolorimetrie und über eine Methode, die Dissociationskonstante der Säuren zu bestimmen.* Nur für solche Farbstoffe, die weder elektrolytisch, noch hydrolytisch gespalten sind, läfst sich sagen, dafs die Konzentration ihrer Lsgg. der Dicke der im durchfallenden Licht gleichgefärbten Schichten umgekehrt proportional ist. Für alle dissociierbaren Farbstoffe mufs man den Satz so fassen: Die Lsgg. einer und derselben färbenden Substanz zeigen bei der kolorimetrischen Prüfung in gleichdicken Schichten dieselbe Farbintensität, wenn sie dieselben Konzentrationen haben. Methylorange, Metanilgelb und Benzopurpurin 4 B sind Beispiele für den Fall, dafs die undissociierte S. und ihr Anion verschieden gefärbt sind und mit der Verdünnung der Lsg. eine Veränderung der Farbe hervorrufen, Isonitrosoacetophenonnatrium zeigt als Salz die entsprechend zu erklärende Erscheinung, seine Farbe bei der Verdünnung seiner Lsg. immer mehr nach Gelb zu wechseln, bei Diaminblau, Benzoaurin und ähnlichen Farbstoffen ist in Lsgg. von 0,1—0,05 g pro l der Farbenwechsel so stark, dafs eine kolorimetrische Best. unmöglich wird. Die hydrolytische Spaltung wirkt störend bei den Salzen sehr schwach saurer Farbstoffe, wie bei Na-Karminat, das sich sehr gut zur Demonstration des Vorganges eignet.

Im Anschlufs beschreiben Vff. ein Kolorimeter, in dem man gleichzeitig die zu untersuchende Fl. und die Vergleichsfl. beobachtet. Beide Fll. befinden sich in vertikal gestellten Cylindern, durch die das Licht von unten fällt, um, durch Prismen reflektiert, nach dem Auge gelenkt zu werden. Die Vergleichsfl., die verdünnter sein mufs als die zur Unters. stehende, kann in beliebiger Höhe eingestellt werden, wenn man mittels eines Zahnschiebers am Stativ einen Taucher aus Glas in einen mit dem Beobachtungscylinder kommunizierenden, mit der Vergleichsfl. gefüllten Standcylinder einsenkt.

Vff. benutzen ihre kolorimetrische Methode zur Best. der Dissociationskonstante von SS., die entweder farblos sind oder selbst färbend ein anders gefärbtes Anion haben, sogenannte Säureindikatoren. Verdünnt man die wss. Lsg. eines Säureindikators mit W., so nähert sich ihre Färbung der des Anions; verdünnt man sie aber mit der isohydrischen Lsg. einer farblosen S., so bleibt die Farbe konstant. Also kann man die Lsg. des Säureindikators mit W. verdünnen, eine S. zusetzen, deren H-Ionenkonzentration gröfser ist als die des Indikators, bis das Wiederauftreten der ursprünglichen Färbung zeigt, dafs die Lsg. der neuen S. der des Säureindikators isohydrisch ist, und kann dann die Dissociationskonstante des Säureindikators berechnen, wenn man die Konstante der farblosen S., die Konzentration der Lsg., mit der man die Menge W. titriert, die Menge der angewandten farblosen S. und die Konzentration des Säureindikators kennt. Die Dissociationskonstante jeder farblosen S. kann man mit Hilfe entsprechender Daten bestimmen, wenn man von ihr und von einer anderen bekannten farblosen S. Lsgg. herstellt, die mit derselben Säureindikatorlsg., also auch miteinander, isohydrisch sind. Die Methode hat sich bewährt für die Best. sehr kleiner H-Ionenkonzentrationen oder der Konzentration der H-Ionen neben anderen Ionen, wo die elektrolytische Methode Schwierigkeiten bereitet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 83—95. Mai 1906. [15/5. 1905.] Enschedé. Lab. de l'école textile.) LEIMBACH.

T. H. Laby und **G. A. Carse**, *Über eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit und dem Volumen der Ionen verschiedener organischer Säuren und Basen.* Da die Leitfähigkeit und die Viskosität von Lsgg. nahezu die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, so ist es wahrscheinlich, dafs für die Bewegungen der Ionen

der STOKESsche Satz gilt und ihre Beweglichkeit ihrem Durchmesser umgekehrt proportional ist. Die Beweglichkeit z. B. eines Säureanions wird berechnet aus dem Molekularvolumen der S. abzüglich des Atomvolumens des H nach KOPP-OSTWALD (= 5,3). Der Ionendurchmesser ist proportional der Kubikwurzel aus dem Ionenvolumen. Vergleicht man diesen mit der Beweglichkeit, so findet man, daſs das Prod. beider Gröſsen für jede homologe Reihe (Fettsäuren, Amine, Aniline, Pyridine) konstant ist, und zwar für die Fettsäureanionen bei 25° = 151, für die Aminkationen = 186, für die Anilinkationen = 177 und für die Pyridinkationen = 202. Ionen mit dem gleichen Ionenvolumen, bezw. -durchmesser haben also nicht dieselbe Beweglichkeit, wenn sie verschiedenen homologen Reihen angehören; die Beweglichkeit wird also auch von den chemischen Eigenschaften beeinfluſst. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 288—95. 15/5. [12/3.*].) SACKUR.

Norman R. Campbell, *Radioaktivität von Metallen und ihren Salzen.* Durch frühere Unterss. ist es wahrscheinlich gemacht worden, daſs sämtliche Metalle bis zu einem gewissen Grade radioaktiv sind (Philos. Mag. [6] **12**. 210; C. **1906**. I. 809). Es soll nun untersucht werden, ob diese Aktivität, ebenso wie beim U und Ra, eine Eigenschaft des Atoms ist und sich in allen Salzen wiederfindet. Dazu muſsten die Aktivitäten verschiedener Verbb. desselben Metalls miteinander verglichen werden. Zu diesen Differentialverss. ist eigentlich eine Substanz erforderlich, deren Strahlungsvermögen gleich Null ist. Da es eine solche nicht gibt, wurde ein Stoff mit möglichst geringer Aktivität benutzt, und zwar Glas. Es ergab sich dann, daſs mittels einer der früher benutzten ähnlichen Versuchsmethode für Pb, $PbSO_4$, PbS, für Sn, SnS, für Bi, Bi_2O_3 u. für Hg, Hg_2O, HgO Aktivitäten ermittelt wurden, die dem Prozentgehalt an Metall der diesbezüglichen Verbb. entsprachen. In Anbetracht der sehr geringen Aktivitätswerte kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden. $PbSO_4$ und SnS wurden je nach 3 verschiedenen Methoden hergestellt und zeigten jedesmal dieselbe Aktivität. Eine Beziehung zwischen der Aktivität eines Metalls und seiner Stellung im periodischen System oder seinen übrigen Eigenschaften konnte noch nicht festgestellt werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 282—87. 15/5. [12/3.*] Trinity-College.) SACKUR.

L. Vanino, *Über die Bologneser Leuchtsteine.* II. Mitteilung. (Vgl. VANINO u. GANS, J. f. pr. Chem. [2] **71**. 196; C. **1905**. I. 915.) Vf. zeigt, daſs die Schwärzung der in schwarzes Papier gehüllten photographischen Platten durch Phosphore ausbleibt, wenn die Substanz (Calcium- oder Zinksulfid) in dichten Zelluloidkapseln sich befindet. Da Zelluloid die β- u. γ-Strahlen nur ganz wenig absorbiert, beruht die Wrkg. der Phosphore nicht auf Becquerelstrahlen, sondern auf reduzierenden Dämpfen von H_2S.

Mit **James Gans** findet Vf., daſs Flufsspat, gleichgültig, ob er eisenhaltig war oder nicht, die B. der Leuchtsteine begünstigt. Zusätze von Ton, Al-, Au-Salzen statt Bi-Salzen, von Paraform statt Stärke waren erfolglos. Ersatz von $Bi(NO_3)_3$ durch $CuSO_4$ gab einen grün leuchtenden Stein. Die Herst. eines (gelb) leuchtenden Steines ohne Verwendung elementaren S zeigte, daſs schon die geringe durch Reduktion des Sulfates gebildete Sulfidmenge zur Phosphoreszenz genügt. Mischen mit indifferenten Stoffen (Ton, Bariumsulfat) veranlaſste keine merkliche Einbuſse an Lichtintensität. Suspensionen in Ä., Aceton, Amylalkohol, A. phosphoreszierten nach 4 Monaten noch nahezu unvermindert, in W. dagegen nicht mehr. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 446—48. 7/5.) MEUSSER.

Philip Wilfred Robertson, *Studien über vergleichende Kryoskopie. IV. Teil. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate in Phenollösung.* (Vergl. J. Chem.

Soc. London **87**. 1574; C. **1905**. II. 1656.) Die KW-stoffe u. ihre Halogenderivate sind dadurch charakterisiert, daſs sie niedrige molekulare Depresionen geben, die langsam mit der Konzentration abnehmen. Dies Phänomen scheint eng mit der Association des Lösungsmittels zusammenzuhängen, denn bei den weniger associierten substituierten Phenolen o-Kresol, Thymol, Guajakol und o-Nitrophenol tritt es nicht in gleichem Maſse auf. Es wird gezeigt, daſs Bsl. in seinem Verhalten nicht von den anderen untersuchten KW-stoffen abweicht; seine niedrige molekulare Depression kann daher nicht von der B. einer festen Lsg. herrühren, wie BRUNI (Gaz. chim. ital. **28**. 249; C. **98**. II. 251) annimmt. Er findet unter Anwendung der VAN BIJLERTschen Methode, daſs Bsl. in Phenol eine 30%ige feste Lsg. bildet. Hieraus geht hervor, daſs die genannte Methode nicht immer zuverlässig ist, und daſs man nicht die Existenz einer festen Lsg. annehmen darf, wenn die beobachtete molekulare Depression nur wenig vom theoretischen Wert abweicht. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 82. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 567—70. Wellington. New-Zealand. Viktoria-College. Lab.) POSNER.

Anorganische Chemie.

P. **Rohland**, *Beziehungen zwischen der Temperatur und der Farbintensität einiger organischer Stoffe. Direktes Licht* ruft an zahlreichen organischen Stoffen Farbänderungen hervor. Bei anorganischen Stoffen ist die Geschwindigkeit der Veränderung eine sehr geringe; es läſst sich hier keine Änderung in der Zus., eher eine Verschiebung in den physikalisch-chemischen Eigenschaften konstatieren. Durch Anwesenheit von W. wird der Prozeſs katalytisch beschleunigt. — Vf. bespricht die Farbänderungen von Silberhaloiden, von CuCl und CuBr im Licht. Diese Farbänderungen werden durch Temperaturänderung wesentlich hervorgerufen, möglicherweise spielt auch die strahlende Energie dabei eine Rolle. Sie zeigen sich an rotem Merkurioxyd und rotem Merkurijodid, die bei —180° an Farbintensität verlieren, bei Zinkoxyd, Zinkdioxyd und Bleioxyd, bei denen die Farbintensität mit der Temperatur allmählich steigt. Gebranntes Calciumsulfat, sowohl Estrichgips als Stuckgips, nehmen beim Erhitzen schwach bläuliche Farbe an; auch bei Darst. von Ton- u. Porzellanwaren zeigen sich pyrochemische Farbänderungen.

Ausführlicher bespricht Vf. den Wechsel der Farbintensität bei *Schwefel*, *Ultramarin* u. *Cassiuspurpur*. Die Angabe, der Schwefel ist gelb, ist nur dann richtig, wenn die äuſseren Bedingungen, vor allem die Temperatur, erwähnt werden. Mit steigender Temperatur wächst seine Absorptionsfähigkeit für das Licht, mit sinkender Temperatur nimmt sie ab. Er ändert die Farbe auch je nach der Substanz, mit welcher er in innige Berührung gebracht wird; der Quotient $\frac{E}{A}$ (E = Lichtemission, A = Lichtabsorption) erhält dadurch einen anderen Wert für ihn. Dabei ist zu unterscheiden, ob die beigemengte Substanz, wie z. B. Jod, Talg, in sehr geringer Menge mit viel S oder umgekehrt in sehr groſser Menge mit wenig S vereinigt ist. Für die ersten Fälle wäre zu entscheiden, ob ein Zusammenhang zwischen der Zus. der beigemengten Stoffe u. der Farbintensität besteht; man kann bisher nur schlieſsen, daſs sich chemisch nahestehende Stoffe, wie Stearin, Paraffin, Wachs, bei gleicher Temperatur die gleiche Färbewirkung äuſsern. In beiden Fällen müssen zur Farbänderung sowohl der Schwefel als auch die mit ihm in Berührung gebrachte Substanz in feiner Verteilung sein. — Das Grundprinzip der Möglichkeit und Bedingungen der *Darst. von verschiedenfarbigem Ultramarin* ist die Anwesenheit von fein verteiltem, geschmolzenem Schwefel, von Kaolin (Konstitutionswasser) und eine bestimmte Temperatur. Wird diese geändert, wird das Na durch K, Li und Ag

substituiert, und treten noch andere Stoffe, O, HCl oder C, mit den erwähnten in Berührung, so wird die blaue Farbtönung nach dem oberen oder unteren Teil der Farbskala verschoben. Auch die Quantität der Stoffe kann maſsgebend sein, mit dem steigenden Gehalt an SiO_2 tritt Farbverflachung, mit einem solchen aus Konstitutionswasser Farbvertiefung ein. Eine Analogie zu den Vorgängen bei der B. der Ultramarine bildet die verschiedenfarbige Lsg. des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln. — Einen braunen Schwefel aus Ungarn, der seine Farbe einer Beimengung von weniger als 0,2% eines Kalkeisentonerdesilikates mit einer bituminösen Substanz verdankt, darf man als *rotbraunes Ultramarin* bezeichnen. — In Tirol in der Nähe von S-haltigen Quellen finden sich natürliche grünblaue Ultramarine. Der natürlich vorkommende *Nosean*, $2Na_2Al_2Si_2O_8, Na_2SO_4$, nimmt ultramarine Färbung an, wenn er in einer Schwefelatmosphäre erhitzt wird. (Chem.-Ztg. **30**. 375—78. 25/4.)
BLOCH.

Louis Henry, *Beobachtungen über den molekularen Zustand des Wassers, seine chemische Konstitution und den relativen Wert der beiden chemischen Wirkungseinheiten des Sauerstoffatoms.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 124—37. — C. **1905**. II. 1481.)
LEIMBACH.

Friedr. Kohlrausch, *Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Wasser.* (Cf. Verh. Dtsch. phys. Ges **5**. 261; C. **1904**. I. 296.) Während des vorübergehenden Durchganges von Becquerelstrahlen ändert sich das Leitvermögen ebenso wenig wie beim Durchgang gewöhnlicher Lichtstrahlen, d. h. die Änderungen sind kleiner als 1‰. Das W. hatte ein Leitvermögen von 1×10^{-6}, leitete also 30 mal so gut wie ganz reines W. Für Dauerverss. werden zwei Gefäſse nebeneinander benutzt, die alternierend 2 Tage bestrahlt werden. Die auf 24 Stdn. und genau gleiche Temperatur umgerechneten Zuwachse des Leitvermögens werden tabelliert. Es ergibt sich, daſs das Leitvermögen bei Bestrahlung rascher wächst als im unbestrahlten Gefäſs. Mit der Zeit nimmt der Zuwachs ab. Der Zuwachs ist, absolut gerechnet, minimal u. würde sich durch das Auflösen von $^1/_{800}$ mg Salz erklären, die im Verlauf der Beobachtungszeit (14 Tage) in die 25 ccm W. hineingekommen wären. Ein über die Radiumzelle geführter, durch das W. geleiteter Luftstrom erhöht das Leitvermögen nicht. Der Temperaturkoeffizient des bestrahlten W. ist normal (0,0250 bei 18°). Wahrscheinlich geht durch den Einfluſs der Strahlung ein wenig mehr Glas in Lsg., als sich aus dem unbestrahlten Gefäſs löst. Die B. von neuen Ionen im W. ist unwahrscheinlicher, besonders da eine Veränderung des Glases durch Bestrahlung bekannt ist. Bei den Verss. von GRASSI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 281; C. **1905**. II. 1151) handelt es sich um andere Vorgänge als bei den hier mitgeteilten Beobachtungen. (Ann. der Physik [4] **20**. 87—95. 11/5. [Januar.] Marburg i/H.)
W. A. ROTH-Greifswald.

R. Boulouch, *Über die Existenz der Phosphorsulfide: Gemische von Phosphor und Phosphorsesquisulfid.* Vf. hat in analoger Weise, wie dies GIRAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 398; C. **1906**. I. 992) mit Gemischen von S und P getan hat, Gemische von P und P_4S_3 studiert und dabei Resultate erhalten, die von denjenigen GIRANs ziemlich erheblich abweichen. GIRAN berichtet über ein eutektisches Gemisch vom F. —40° und einem S-Gehalt von 33,5%. Ein Gemisch von dieser Zus. erstarrt aber allmählich von +35° ab, und der erstarrte Körper kann demnach kein eutektisches Gemisch sein. Der eutektische Punkt der studierten Gemische liegt vielmehr bei —7° und entspricht einem Gemisch mit 20% S (P_4S anstatt P_2S). Dieser Irrtum GIRANs kann auf zweierlei Ursachen zurückgeführt werden.

Die Gemische mit mehr als 20% S besitzen in hohem Maſse die Eigenschaft,

im falschen Gleichgewicht zu verharren, d. h. sie erstarren bei Abwesenheit von P_4S_3-Kristallen erst dann, wenn sie sehr stark abgekühlt werden. Hierbei erreicht man aber die unterhalb der beiden Erstarrungskurven liegende Region, die entstehenden Kristalle sind isomorph mit dem P, und ihre FF. kommen auf der Verlängerung derjenigen Linie zu liegen, welche den F. des reinen P enthält. — Der eutektische Punkt liegt im allgemeinen auf dem Schnittpunkt von 2 nahezu geraden Linien, die von den FF. der beiden reinen Komponenten herkommen. Dieses trifft auch bei dem von GIRAN angegebenen eutektischen Punkt annähernd zu, jedoch zeigt die Erstarrungslinie der an P_4S_3 reichen Kristalle insofern eine ganz eigenartige Form, als sie von 2 nahezu geraden Linien sehr verschiedener Neigung gebildet wird. Der zweite Teil dieser Linie nun bildet durch seinen Schnittpunkt mit der Erstarrungslinie der an P reichen Kristalle den eutektischen Punkt. Der Punkt indessen, wo sich die beiden Teile der Erstarrungslinie der an P_4S_3 reichen Kristalle schneiden, muſs als ein Übergangspunkt betrachtet werden; er entspricht einem S-Gehalt von 36% und einer Temperatur von 44°, d. i. der F. des reinen P. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Unregelmäſsigkeit dürfte durch die Annahme gegeben werden, daſs sich oberhalb 44° Kristalle von reinem P_4S_3, unterhalb 44° Mischkristalle von P_4S_3 und reinem P abscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1045—47. [7/5.*].) DÜSTERBEHN.

V. Kohlschütter u. **Rud. Müller**, *Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen.* Man hat die kathodische Zerstäubung der Metalle in Vakuumröhren stets als eine physikalische Erscheinung aufgefaſst; Beobachtungen der Vff. bewiesen jedoch, daſs die Zerstäubung auch von der chemischen Natur des Gases abhängig ist. Es wurde daher die Zerstäubung der einzelnen Metalle in verschiedenen Gasen systematisch untersucht. Die Metalle wurden in Form von Drahtenden in die Entladungsröhre eingeführt und der zerstäubte Anteil gewogen. In chemisch-aktiven Gasen, wie Luft und Stickstoff, nimmt die Zerstäubung zu in der Reihenfolge Al, Fe, Cu, Pt, Ag, Cd, Au. Diese Reihe verläuft umgekehrt der Spannungsreihe, mit Abweichungen, die durch die Schmelzbarkeit verursacht werden, auſserdem kann unter gewissen Umständen ein sogenannter „Verstäubungsverzug" eintreten. Alle Metalle verstäuben am leichtesten in Ar, besonders das Al, das in den anderen Gasen überhaupt nicht angegriffen wird. Tritt während des Stromdurchganges eine chemische Rk. zwischen Metall und Gas ein, so muſs der Druck während des Vers. abnehmen. Aus diesem Grunde wurde die Druckänderung während der Entladung mit einem MC LEODschen Manometer verfolgt. Es ergab sich ein dreifach verschiedener Druckverlauf. Bei Al, Fe, Cd zeigte sich in H eine scharf lineare Zunahme mit der Dauer der Entladung, die als Folge einer elektrolytischen Zerlegung oberflächlich den Metallen anhaftender Hydroxyde angesehen werden kann. In O und N nahm der Druck bei allen Metallen stark ab, vermutlich infolge chemischer Einw. Schlieſslich trat besonders bei den edlen Metallen in den Edelgasen und H eine Konstanz des Druckes ein, die meist von starker Verstäubung begleitet ist. Sind die Edelgase überhaupt im Stande, mit den Metallen zu reagieren (cf. COOKE, Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 148; C. **1906**. I. 397), so ist die Möglichkeit hierzu an der Kathode der Entladungsröhren gegeben. (Z. f. Elektroch. **12**. 365—77. 18/5. [27/3.] Straſsburg. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. von Tiesenholt, *Über die Zusammensetzung des Chlorkalks.* II. Mitteilung. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 301—26. — C. **1906**. I. 320.) MEUSSER.

A. Gawalowski, *Die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasserstoffsuperoxyd* ist erheblich. Eine aus BaO_2 u. HCl bereitete, von einem Säureüberschuſs freie H_2O_2-

Lsg. scheidet beim Aufkochen ziemlich erhebliche Mengen von $BaSO_4$ aus, um so mehr, je anhaltender das Kochen erfolgt. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 258. 12/5.)
BLOCH.

Charles L. Parsons u. **Wm. O. Robinson**, *Gleichgewichte im System Berylliumoxyd, Oxalsäure und Wasser.* Die Vff. wollten die bisher aufgefundenen Oxalate des Be bestätigen, um womöglich einige neue den bekannten hinzuzufügen. Als Ausgangsmaterial wurde Berylliumhydroxyd als basisches Acetat hergestellt und dessen Lsg. dann durch NH_3 gefällt, das Hydroxyd mit Ammoniumcarbonat gel. und durch Dampf als basisches Carbonat ausgefällt. — *Berylliumoxalat-3-hydrat*, $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$. Dieses Salz konnten die Vff. nach den Angaben ROSENHEIMS, WOGES und WYROUBOFFS nicht rein erhalten. In orthorhombischen reinen Kristallen entstand die Verb. durch Zusatz der genau zur Neutralisation der freien Oxalsäure nötigen Menge von basischem Berylliumcarbonat zum sauren Oxalat. Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil, löst sich bei 100° in weniger als seinem eigenen Volumen W. Die Lsg. reagiert sauer und löst eine beträchtliche Menge Be-Carbonat. Das Achsenverhältnis der Kristalle a : b : c ist 0,853 : 1 : 1,645. — *Berylliumoxalat-1-hydrat*, $BeC_2O_4 \cdot H_2O$, durch Erhitzen des vorigen auf 100—105°. Oberhalb dieser Temperatur wird es weiter unter W.-Verlust zers. — *Saures Berylliumoxalat* nach ROSENHEIM und WOGE konnte nicht erhalten werden. — Lösliche, basische Oxalate entstehen beim Eintragen von basischem Be-Carbonat in eine h., gesättigte Lsg. von Oxalsäure, bis eine Konzentration von 2,85 BeO auf 1 C_2O_3 erreicht ist. Die sirupartige Lsg. wird beim Trocknen glasig und scheidet beim Verdünnen mit W. einen weifsen Nd. ab. Die Verbb. mit weniger als 1,5 BeO auf C_2O_3 lösen sich in jeder Menge W. Definierte Prodd. scheinen nicht vorzukommen.

Unlösl. basische Oxalate, in denen das Verhältnis $BeO : C_2O_4$ gröfser als 2,8 : 1 war, konnten ROSENHEIM u. WOGE nicht erhalten. Die Vff. konnten auch unter Anwendung der Phasenregel nicht feststellen, dafs definierte Verbb. entstehen, sondern halten es für wahrscheinlich, dafs die hochbasischen Ndd. aus Hydroxylen bestehen, welche saure Mutterlauge eingeschlossen halten. Die Vff. halten sich auf Grund ihrer jetzigen Verss. und früherer für berechtigt, zu behaupten, dafs die basischen Berylliumsalze, die in Ggw. von W. hergestellt worden sein sollen, aus der Literatur gestrichen werden müssen, weil sie nur feste Lsgg. der Salze im Hydroxyd darstellen. Andererseits existieren aber basische Salze der allgemeinen Formel $Be_4O(Ac)_6$, die aus wasserfreien SS. kristallisieren. (Z. f. anorg. Chem. **49**. 178—89. 14/5. [26/2.]; Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 555—69. Durham, N. H. New-Hampshire College.) MEUSSER.

C. Matignon u. **R. Trannoy**, *Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserfreies Neodymchlorid.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 141; C. **1905**. I. 585.) Wasserfreies Neodymchlorid reagiert bei 1000° nicht mit Ammoniakgas, absorbiert letzteres dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Volumenzunahme und Temperatursteigerung, wobei sich gleichzeitig seine rosa Farbe vertieft. Das Salz bildet folgende 7 Additionsverbb.; t bedeutet die Dissociationstemperatur unter Atmosphärendruck, T die absolute Dissociationstemperatur, Q die aus dem Gesetz der Konstanz der Entropieänderung bei den Ammoniakverbb. berechnete Bildungswärme bei der Absorption von 1 Mol. NH_3-Gas:

	t	T	Q		t	T	Q
$NdCl_3 \cdot NH_3$	360°	633°	20,2 Kal.	$NdCl_3 \cdot 8NH_3$	79°	352°	11,2 Kal.
$NdCl_3 \cdot 2NH_3$	255°	528°	16,9 „	$NdCl_3 \cdot 11NH_3$	26°	299°	9,5 „
$NdCl_3 \cdot 4NH_3$	157°	430°	13,7 „	$NdCl_3 \cdot 12NH_3$	—10°	263°	8,4 „
$NdCl_3 \cdot 5NH_3$	117°	390°	12,5 „				

Hieraus ergeben sich die folgenden Bildungswärmen der einzelnen Verbb.:

$NdCl_3$ fest	$+ NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot NH_3$ fest	+ 20,2 Kal.
$NdCl_3 \cdot NH_3$ fest	$+ NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot 2NH_3$ fest	+ 16,9 „
$NdCl_3 \cdot 2NH_3$ fest	$+ 2NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot 4NH_3$ fest	+ 27,5 „
$NdCl_3 \cdot 4NH_3$ fest	$+ NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot 5NH_3$ fest	+ 12,5 „
$NdCl_3 \cdot 5NH_3$ fest	$+ 3NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot 8NH_3$ fest	+ 33,6 „
$NdCl_3 \cdot 8NH_3$ fest	$+ 3NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot 11NH_3$ fest	+ 28,5 „
$NdCl_3 \cdot 11NH_3$ fest	$+ NH_3$ Gas =	$NdCl_3 \cdot 12NH_3$ fest	+ 8,4 „

Die Formeln der Ammoniakverbb. stehen in Übereinstimmung mit der Dreiwertigkeit des Neodyms. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1042—45. [7/5.*].)
DÜSTERBEHN.

J. M. Van Bemmelen, *Die Absorptionsverbindungen. 9. Abhandlung. Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure)*. Vf. hatte schon vor einiger Zeit die Ansicht ausgesprochen, daſs die von RUER aufgefundene *Metazirkonsäure* (Z. f. anorg. Ch. **43**. 282; C. **1905**. I. 660) ein Zirkonsäurehydrogel in einem mehr oder weniger fortgeschrittenen Stadium der Umwandlung ist, wie das für Zinnsäure und Metazinnsäure vom Vf. früher gefunden wurde. Vf. hat zur Bestätigung seiner Anschauung untersucht, ob die Zus. des Hydrogels von ZrO_2 in verschiedenen Stadien der Umwandlung bei verschiedenen Dampfdrucken und Temperaturen zu einem Hydrat konstanter Zus. führe.

Zirkonsäure. Eine frisch bereitete Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in HCl wurde mit NH_3 gefällt. Der Nd. enthielt nach dem Abtropfen 95%, nach dem Trocknen an der Luft 47% H_2O. Die Entwässerungs- und „Wiederwässerungs"-Verss. bei verschiedenen Dampfdrucken und Temperaturen lehrten, daſs die Zirkonsäure sich bis 130° wie ein Gel verhält, daſs ihr Wassergehalt von Dampfdruck und Temperatur abhängig und ganz oder zum gröſsten Teil Absorptionswasser ist. Das Gel ist ein nicht reversibles, dessen Bau bei der Entwässerung fortwährend verändert wird. Ist das frische Gel langsam bei 15° entwässert, so wird der Wasserverlust bei $\pm 140°$ unbedeutend und bleibt es bis ca. 200°. Der Wassergehalt entspricht dann der Verb. $ZrO_2 \cdot H_2O$. Ein $^1/_2$ Jahr altes Gel hatte diesen Gehalt erst über 140°. RUER erhielt bei 100° einen kleineren Wassergehalt, dem $ZrO_2 \cdot H_2O$ entsprechend, als Vf. Da auch BERZELIUS u. PAYKULL diesen Gehalt bei anderen Temperaturen fanden, so scheint die Vorgeschichte des Gels eine Rolle zu spielen. RUERs Zirkonsäure verglomm bei 300° plötzlich, wobei sie noch W. enthielt. Die Zirkonsäure des Vf. erfuhr bei einer viel stärkeren Erhitzung als 300° eine plötzliche kleine Explosion. (Wassergehalt von $\pm 0{,}4$—$0{,}25$ H_2O.) Nach dieser Umwandlung behält die Substanz noch etwas W., das erst bei Glühhitze ausgetrieben wird. Obwohl zwischen 140 bis 200° der Wassergehalt konstant ist und einer chemischen Formel entspricht, so ist man doch nicht berechtigt, diese Verb. zu den echten Hydraten zu rechnen, weil die Temperaturgrenzen nach den Verss. von BERZELIUS, PAYKULL, RUER andere sind. Die Erfahrung lehrt, daſs ein Hydrogel von konstanter Zus. nach vorsichtiger Entwässerung nicht den Bau u. die Eigenschaften des ursprünglichen kristallinischen Hydrats bekommt. Das Hydrogel von ZrO_2, das zwischen 140—200° konstante Zus. hat, hat sein Absorptionsvermögen noch nicht verloren, ist also kolloidal geblieben. Zirkonsäure verhält sich über 200° wie eine amorphe Substanz, die durch steigende Hitze kontinuierlich modifiziert und wasserärmer wird. Es ist aber unwahrscheinlich, daſs hierbei eine Polymerisation, B. von Pyrohydraten stattfindet. Zutreffender erscheint die Annahme, daſs es sich um amorphe feste Lsgg. handelt, die das W. in unbestimmten Verhältnissen, abhängig von Dampfdruck etc. gebunden halten. Nach den beobachteten Erscheinungen werden 3 Fälle unterschieden: 1. Chemische

Hydrate, kristallisiert, umkehrbar; 2. chemische Hydrate, kristallisiert, nicht umkehrbar, sie werden durch Entwässerung amorph; 3. Oxyde oder Hydroxyde im kolloidalen Zustande, als Hydrogels oder Hydrosols. Bei diesen Verbb. ist die Verb. durch Molekularkräfte (Oberfläche, kapillare Wrkg.) gebildet. Die absorbierte Substanz (W.) ist um so stärker gebunden, je tiefer sie ins Gelgewebe eingedrungen ist. Mit dieser Vorstellung lassen sich alle Erscheinungen „erklären“ (vgl. hierzu das Original).

Modifizierte Zirkonsäure (Metazirkonsäure). Beim Kochen einer verd. wss. Lsg. von Zr-Oxychlorid, am besten 1 g mit 25 ccm W., tritt die kolloidale Abscheidung am vollkommensten auf. Wenn die auftretende HCl beseitigt ist, setzt sich das Kolloid aus der wss. Lsg. nicht mehr ab. Die kolloidale Substanz wird von RUER Metazirkonchlorid genannt. Die Umsetzung dieses Oxychlorids in eine chlorärmere Substanz durch weitere Behandlung mit W. geht immer langsamer, je mehr Cl durch O ersetzt ist. Durch NH_3 kann das Sol zum Gel verwandelt werden. Das Gel verliert bei der Umwandlung durch Wasserentziehung, durch Verminderung des Dampfdruckes oder durch erhöhte Temperatur an Absorptionsvermögen. Für die Zus. der H_2SO_4-trocknen Substanz erhielt Vf. dieselben Zahlen wie RUER, jedoch bei 100° einen niedrigeren W.-Gehalt. Die Metazirkonsäure ist in jedem Zustande ein Hydrosol, die ihren kolloidalen Bau ändert, durch Kochen dichter und allmählich zu einem Gel wird. Das Absorptionsvermögen der Metazirkonsäure wird bei gewöhnlicher und höherer Temperatur um so kleiner, je nachdem das Kochen mit W. länger fortgesetzt wird. In dem durch NH_3 hergestellten Gel sind echte Hydrate kaum anzunehmen. Die Differenzen im Verhalten von Zirkonsäure und Metazirkonsäure gegen die verschiedenen Reagenzien, die RUER beobachtet hatte, weisen mehr auf eine Umwandlung im Bau des Hydrosols oder Hydrogels als auf die B. eines zweiten Hydrats. Die B. der Metazirkonsäure aus Zirkonsäure beruht auf kontinuierlicher Umwandlung. Diese Annahme erscheint aussichtsvoller als die Annahme der B. echter Hydrate. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 125—47. 14/5. [23/2.] Leiden. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Kamillo Brückner, *Über das Verhalten des Schwefels zu Kaliumchromat und Kaliumdichromat.* Zwischen *Chromoxyd* und S findet bei Weifsglut und bei heller Rotglut keine Wechselwirkung statt. Aus *Chromtrioxyd* (*Chromsäureanhydrid*) und S entsteht beim Erhitzen wenig Chromsulfid neben viel grünem Cr_2O_3, aus *Chromsulfat* und S schwarzes Chromsulfid (vgl. Monatshefte f. Chemie **27**. 52; C. **1906**. I. 1142), aus *Kaliumchromalaun* grauschwarzes Chromsulfid (kombiniert mit K_2S ?) und bei Luftzutritt Chromoxyd; bei andauerndem Erhitzen sind K_2SO_4 und Cr_2O_3 die ausschliefslichen Endprodd. — Mit *Kaliumchromat* dürften sich primär K_2S, $K_2S_2O_3$, Cr_2O_3 u. Cr_2S_3 bilden; Kaliumsulfid zers. sich dann zwischen 200 und 225° in Polysulfid und K_2SO_4, und durch Wechselwirkung von K_2S u. Cr_2O_3, resp. CrO_3 bildet sich wieder Chromsulfid. Bei weiterem Glühen (bis zu vollständiger Verflüchtigung des S) erfolgt Oxydation des gebildeten K_2S und Übergang von Cr_2S_3 in Cr_2O_3. In diesem Stadium hat LASSAIGNE (Ann. Chim. Phys. [2] **14**. 299) natürlich nicht die B. von Cr_2S_3 nachweisen können; die Versa. des Vfs. bestätigen also die Ansichten DÖPPINGs (LIEBIGs Ann. **46**. 172). — Die Einw. von S auf *Kaliumdichromat* geht wie bei K_2CrO_4 vor sich, nur tritt hier die Oxydationswirkung mehr zutage, so dafs die Einw. wie die von S auf CrO_3 vor sich geht. (Monatshefte f. Chemie **27**. 199—204. 18/4. [14/1.*] Czernowitz. Chem. Univ.-Lab. von R. PŘIBRAM.) BLOCH.

Th. Döring, *Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren.* Die Unters. des chemischen Verhaltens des Chroms gegen Salzsäure (J. f. pr. Chem. [2] **66**. 65; C. **1902**. II. 729)

dehnt Vf. auf die übrigen Halogenwasserstoffsäuren aus. Auch hier zeigten sich die reineren Chromproben widerstandsfähiger. Bei Zimmertemperatur muſs die Mindestkonzentration für HBr bei 1,60—1,40 g-Mol. im l liegen, für HJ bei 2,40 bis 2,20, für HF bei 1,50—1,32. Bei den beiden ersten bleiben stets geringe Mengen Cr auch bei langdauernder Einw. und höher konz. S. ungel. und werden erst beim Erhitzen gel. Die Lsg. in HF ist stets grün, in HJ oder HBr, bei Zimmertemperatur dargestellt, anfangs bläulichgrün, dann rein grün oder blauviolett, bei höherer Temperatur dargestellt rein blau, nach mehrstündigem Stehen mit grünlichem oder violettem Farbenton. Nach Aufzehrung des Metalls dauert die Wasserstoffentw. oft noch stundenlang fort.

Vf. ermittelt ebenso wie früher quantitativ den Betrag der stattgefundenen Halogenidbildung nach Beendigung der Auflsg. des Cr und die Geschwindigkeit dieser Rk. während und nach der Auflsg. Es entstehen selbst bei Luftabschluſs niemals halogenidfreie Lsgg. von Chromhalogenür. Die bei Zimmertemperatur bereiteten sind halogenidreicher als die h. dargestellten. In der Hitze ist die Auflösungsgeschwindigkeit vermutlich gröſser als die Geschwindigkeit der B. von Halogenid aus Halogenür. Cr, unl. Verunreinigungen, Pt wirken katalytisch; bei Abwesenheit derselben und Luftabschluſs ist das Halogenür verhältnismäſsig beständig. Die Halogenidbildung schreitet bei HF nach Auflsg. des Metalls weiter als bei HBr und bei HBr weiter als bei HJ.

Schlieſslich untersuchte Vf. quantitativ die Halogenidbildung während der Auflsg. von Cr in stark überschüssiger, 2,5-n. HCl, HBr, HJ in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur und stellt die Resultate graphisch dar. Halogenid tritt gleich nach Beginn des Lösungsprozesses auf. Die Konzentration desselben wächst mit der gesamten Zunahme an gel. Cr, die Konzentration an Halogenür dagegen nur bis zu einem gewissen Maximalwert, nach welchem der Gehalt daran allmählich abnimmt. Während bei HCl die Konzentration an Chlorid stets gröſser ist als die an Chlorür, gibt es bei HBr und HJ Stadien, innerhalb deren die Konzentration an Halogenür gröſser ist als an Halogenid. Die Auflösungsgeschwindigkeit zeigt ebenfalls ein Maximum mit der Zeit. Bei HCl zeigt sich ferner, daſs stets mehr als die Hälfte des zunächst entstehenden Chlorürs in Chlorid übergeführt wird, und daſs die Umwandlungsgeschwindigkeit des Chlorürs bis zu dem Zeitpunkte seiner Maximalkonzentration in der Lsg. geringer, danach aber gröſser als die Geschwindigkeit, mit der es sich aus dem Cr bildet, ist. Periodische Erscheinungen, wie sie W. Ostwald beobachtete, konnte Vf. bei seinen Chromproben nicht wahrnehmen. Ob diese Erscheinungen auf den eigentlichen Auflösungsprozeſs oder auf die gemäſs der Gleichung: $2CrCl_2 + 2HCl \rightleftharpoons 2CrCl_3 + H_2$ stattfindende sekundäre Wasserstoffentw. oder auf beide Prozesse zurückzuführen sind, würde sich entscheiden lassen, wenn es gelingt, wenigstens eine der beiden Rkk. bei Anwendung von „schwingendem“ und von „nicht schwingendem“ Cr für sich zu messen. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 393—419. 7/5. Febr. Freiberg. Chem. Lab. der Kgl. Sächs. Bergakademie.) Meusser.

R. F. Weinland und **Reinhold Krebs**, *Über violette Chromisulfate.* Bei der weiteren Unters. des in der letzten Abhandlung (Z. f. anorg. Ch. **48**. 251; C. **1906**. I. 901) beschriebenen violetten Chromisulfathydrats, dessen Formel mit $18H_2O$ angenommen worden war, ergab sich, daſs es nur $17H_2O$ enthielt. Die Vff. haben vergeblich versucht, mit den Verff. von Schroetter, Loewel, Traube, Higley ein in Oktaedern kristallisierendes violettes Chromisulfathydrat oder ein solches mit 18 Mol. W. zu erhalten. Es gelang ihnen aber, durch Einw. konz. H_2SO_4 auf Lsgg. von Chromalaun mehrere saure Sulfate darzustellen. Die früher angenommene Anschauung über die Konstitution des violetten Chromichloridsulfats haben die Vff.

durch Ermittlung der Leitfähigkeit dahin abgeändert, daſs diese Verb. als *Hexaquochromisulfatchlorid*, $[Cr \cdot 6H_2O]SO_4 \cdot Cl + 2H_2O$, anzusehen ist. Auf Grund der Leitfähigkeitsverss. wäre auch in dem grünen Chloridsulfat der SO_4-Rest extraradikal anzunehmen, nämlich $\left[Cr\begin{matrix}Cl\\5H_2O\end{matrix} + 3H_2O\right]SO_4$. Dem widerspricht aber die Nichtfällbarkeit der SO_4 schon bei Zusatz von 10 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. Salz.

Die SO_4-Reste aller violetten Sulfate scheinen ionisiert. Das violette Tetrasulfat mit $24H_2O$ könnte als die dem gewöhnlichen Chromalaun zu Grunde liegende S. betrachtet werden; es verliert im Vakuum über H_2SO_4 4 Mol. W., der Chromalaun nur 4. Die sauren Salze gehen beim Erhitzen auf 100° in grüne Salze unter Verlust von W. über, wobei die H_2SO_4 nicht mehr gefällt wird.

Violettes neutrales Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$, beim Eindunsten der wss. Lsg. des violetten $CrClSO_4 \cdot 8H_2O$ über H_2SO_4 als „tafeliges“ Salz, durch A. aus der Lsg. in flachen, violetten Nadeln. Über die Verss., ein oktaedrisches Salz oder ein solches mit $18H_2O$ darzustellen, vgl. das Original. — *Violettes Tetrasulfat*, $Cri(SO_4)_2 H_2SO_4 \cdot 16H_2O$ (Cri = Chromi), z. B. aus 15 Alaun, gel. in 110 W. und 50 H_2SO_4 auf Zusatz von 100 H_2SO_4 bei 20° in vierseitigen Säulen. $BaCl_2$ fällt sogleich die ganze H_2SO_4. — *Violettes Tetrasulfat*, $Cr(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 24H_2O$, lange, rechtwinklig abgeschnittene Tafeln, die im Vakuum über H_2SO_4 8 Mol. W. verlieren. — *Dichrompentasulfat*, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 18H_2O$, aus 15 Chromalaun, gel. im Gemisch von 125 W. und 50 konz. H_2SO_4 auf Zusatz von 160 konz. H_2SO_4 bei 25—35°. Das Pentasulfat bildet gleichseitige, vierseitige Blättchen mit zuweilen abgestumpften Ecken. — *Grünes Tetrasulfat*, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 16H_2O$. Beim Erhitzen des violetten Salzes auf 100° während einer Stunde wird das violette Salz grün und löst sich nach einiger Zeit in W. Daraus entsteht über H_2SO_4 ein in Nadeln kristallisierendes Salz. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 157—71. 14/5. [9/3.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Otto Hönigschmid, *Über ein Silicid des Thoriums und eine Thoriumaluminiumlegierung*. (Monatshefte f. Chemie **27**. 205—12. 18/4. [11/1.*] Paris. Lab. von H. MOISSAN. — C. **1906**. I. 530 u. 737.) BLOCH.

Prafulla Chandra Ray, *Fischers Salz und seine Zersetzung durch Hitze*. (J. Chem. Soc. London **89**. 551—556. April. Calcutta. Chem. Lab. Presidency College. — C. **1906**. I. 1224.) POSNER.

F. Kohlrausch und **F. Henning**, *Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Radiumbromid*. (Cf. Verh. Dtsch. phys. Ges. **6**. 144; C. **1904**. II. 196.) Die Vff. untersuchten ca. $^1/_{12000}$—$^1/_{20}$ äquivalente Lsgg. Wenn Anomalien vorlägen, müſsten sie sich in diesem Konzentrationsintervall zeigen. 4% Ba würden eine Änderung von höchstens 1% hervorrufen: gröſser dürfte die Verunreinigung des Salzes nicht gewesen sein.

Die konz. Lsg. werden in einem kleinen U-Rohr, das sich an der Biegung verengt und dort durch die Pt-Elektroden abgeschlossen wird, hergestellt. Die konzentrierteste Lsg. enthält ca. 8 mg Salz in 0,8 g Lsg. Die verdünnteren Lsgg. werden in einem gewöhnlichen Gefäſs mit blanken Elektroden untersucht. Eine Kontrolllsg., aus einem Salz späterer Provenienz hergestellt, zeigte ein Leitvermögen, das bis auf $^1/_{1000}$ mit der ersten Serie übereinstimmt. Die Lsgg. besitzen einen n., mit steigender Konzentration abnehmenden Temperaturkoeffizenten des Leitvermögens. Zeitliche Veränderungen des Leitvermögens, soweit sie sich nicht durch eine geringe Absorption durch das platinierte Pt-Blech erklären, werden nicht beobachtet. Auf die Haut wirken selbst 0,0001-n. Lsgg. noch empfindlich ein. Die

mit der $^1/_{20}$-n. Lsg. in Berührung gewesenen Pt-Elektroden sind noch nach Jahren stark radioaktiv.

Die Ionenbeweglichkeit des Ra würde mit dem RUNGE-PRECHTschen Atomgewicht abnorm hoch werden. Das $RaBr_2$ würde in verd. Lsgg. das bestleitende Salz sein (bisher RbBr). Der Temperaturkoeffizient (0,0239 für Ra = 225, 0,0237 für Ra = 258), mit dem hohen Atomgewicht berechnet, wird ebenfalls beträchtlich aus der Kurve herausfallen. (Ann. der Physik [4] **20**. 96—107. 11/5. [Februar.] Marburg i/H. u. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Rosenheim u. Morduch Koss, *Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.* II. Mitteilung (vgl. Z. f. anorg. Ch. **46**. 311; C. **1905**. II. 1078). Verbb. des fünf- u. vierwertigen Molybdäns. Die noch bei 0,1 mg Mo deutliche Farbenrk. mit Rhodansalzen (C. D. BRAUN, Z. f. anal. Ch. **2**. 36; J. f. pr. Chem. [1] **89**. 125) — blutrote Färbung beim Versetzen einer mineralsauren Mo-Lsg. mit Rhodanalkalien; Ausschüttelbarkeit des färbenden Körpers mit Ä. — beruht entgegen früheren Annahmen auf der B. eines Salzes des fünfwertigen Mo; die Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels bei dieser Rk. ist nicht notwendig, die *Rhodanwasserstoffsäure* wirkt an und für sich reduzierend auf sechswertiges Mo. — Daſs die entstehenden Molybdänrhodanverbb. Derivate des fünf- und nicht etwa des vierwertigen Mo sind, wird durch Darst. der Verbb. $Mo(OH)_3(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ u. $Mo(OH)_3(SCN)_3(C_9H_4N)_2$ bewiesen, die durch HCl u. HBr, also durch Rkk., bei denen eine Oxydation ganz ausgeschlossen erscheint, in bekannte Doppelverbb. des fünfwertigen Mo übergeführt werden. Konz. HJ reduziert die Rhodanverb. weiter zu Derivaten des vierwertigen Mo. Durch KCN werden die Molybdänrhodanidverbb. in annähernd neutraler Lsg. in das sehr stark komplexe Cyanid $K_6Mo(OH)_3(CN)_6$ des fünfwertigen Mo übergeführt, während dieselbe Rk. in stark alkal. Lsg. Zerlegung der Verbb. des fünfwertigen Mo in solche des vierwertigen u. sechswertigen verursacht u. die schon bekannten Doppelcyanide des vierwertigen Mo zu isolieren gestattet.

Experimenteller Teil. Pyridinverbb.: *Verb.* $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_3(SCN)_3$, *Molybdänoxytrirhodanidpyridin;* aus Rhodanwasserstoffsäure, Molybdänsäure oder Molybdänsäureanhydrid u. Pyridin; braunrote Nadeln, F. ca. 180° unter Zers., oder schwarze Kristalle, wl. in W., unl. in A. u. Ä.; zers. sich beim Kochen mit Alkali unter Abscheidung von braunem Molybdänpentoxydhydrat; ll. in konz. wss. Cyankaliumlsg.; die schwarzen Kristalle gehen beim Lösen in h. W. und Stehen der Lsg. in die braunroten über. Das Molybdänrhodanidpyridin von SAND u. BURGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3384; C. **1905**. II. 1580) ist die gleiche Verb. Geht beim Lösen in Rhodanwasserstoffsäure in die *Verb.* $(C_5H_5N)_2H_3Mo(OH)_3(SCN)_6$ über, die auch aus der Lsg. von Molybdänsäure in Rhodanwasserstoffsäure und Pyridiniumrhodanid entsteht; schwarze, rhombische Kristalle, werden von W. zers., l. in A. und Chlf. mit dunkelroter Farbe. — *Verb.* $(C_5H_5N)_2H_2MoCl_5$; aus den beiden eben beschriebenen Verbb. beim Kochen mit konz. HCl; hellgrüne Nadeln. — Beim Kochen der beiden mit HBr entsteht die *Verb.* $(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2Br_5 \cdot 2H_2O$; gelbgrüne Nadeln, geht an der Luft oder beim Umkristallisieren aus W. über in die *Verb.* $(C_5H_5N)HMo(OH)_2Br_4$; entsteht auch beim langsamen Erkalten der bromwasserstoffsauren Lsg.; rote, prismat. Nadeln. — *Verb.* $(C_5H_5N)_5H_5Mo_2J_{18}$; aus der Verb. $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_3(SCN)_3$ und konz. wss. HJ; schwarze Nadeln (aus konz. HJ), unl. in W. und organischen Solvenzien. — *Verb.* $K_3Mo(OH)_3(CN)_6$; aus 1 g-Mol. $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_3(SCN)_3$ und 8—10 g-Mol. konz. wss. KCN auf dem Wasserbad; goldgelbe Blättchen oder bernsteingelbe Säulen, ll. in W.; die wss. Lsg. ist sehr beständig und gibt mit Ag- und Hg-Salzen braungelbe, flockige Ndd. — *Verb.* $MoO_3(KCN)_4 \cdot 10H_2O$; aus Molybdänoxytrirhodanidpyridin und *Cyankalium;*

violettrote Blättchen, gibt auch beim Stehen unter der Mutterlauge einen Teil des W. ab und geht in blaue Verbb. über (vgl. HOFMANN, v. D. HEIDE, Z. f. anorg. Ch. **12**. 277; C. **96**. II. 340); die Vff. isolierten eine *Verb.* $K_2Mo(OH)_2(CN)_5$, tiefblaue Nadeln. — Mit KCN erhält man bisweilen auch grüne Kristalle, Gemische oder Mischkristalle der gelben und blauen Verbb., in welche sie sich durch Umkristallisieren zerlegen lassen.

Chinolinverbb.: *Verb.* $(C_9H_7N)_2Mo(OH)_2(SCN)_2$; entsteht wie die Pyridinverb.; dunkelbraunrote Nadeln (aus absol. A.), gibt mit HBr die *Verb.* $(C_9H_7N)_2H_2Mo(OH)_2Br_2$ (identisch mit der von WEINLAND und KNÖLL, Z. f. anorg. Ch. **44**. 114; C. **1905**. I. 997 beschriebenen Verb.?), rotbraune Nadeln, mit HJ die *Verb.* $(C_9H_7N)_2H_2Mo_2OJ_2$, schwarze Nadeln (aus konz. HJ), unl. in W. und organischen Solvenzien. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 148—56. 14/5. [3/3.] Berlin N. Wissenschaftlich-chem. Lab.) BLOCH.

Organische Chemie.

William Arthur Bone und **George William Andrew**, *Die Reaktion gut getrockneter Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff.* Die Verss. wurden hauptsächlich ausgeführt mit Mischungen von *Äthylen* und Sauerstoff, die durch lange Berührung mit destilliertem P_2O_5 sorgfältig getrocknet waren u. zeigen, daſs zur Verbrennung eines KW-stoffes die Ggw. von Wasserdampf nicht notwendig ist. Bei einem Grad von Trockenheit, der die Rk. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff fast verhindert, findet bei 525° keine merkbare Verzögerung der Oxydation von Äthylen statt. Bei der Verbrennung von KW-stoffen wirkt der Sauerstoff also direkt. Aus *Äthylen* entstanden Gemenge von CO_2, CO, C_2H_4, C_2H_6, CH_4, H_2 und O_2. Auſserdem wurden Verss. mit *Acetylen* u. *Äthan* gemacht. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 78. 22/3; J. Chem. Soc. London **89**. 652—59. April. Manchester. Univ. Fuel u. Metallurg. Lab.) POSNER.

William Arthur Bone und **Julien Drugman**, *Die explosive Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.* Die Vff. haben die explosive Verbrennung einer Reihe gasförmiger KW-stoffe, und zwar von *Paraffinen* bis zum Butan und *Olefinen* bis zum Butylen, untersucht und dehnen diese Unters. auch auf KW-stoff-Flammen aus. Die Resultate widersprechen der Theorie von der primären Verbrennung des Kohlenstoffs. Es zeigt sich, daſs zwischen der langsamen und der schnellen Verbrennung eines KW-stoffes kein wesentlicher Unterschied besteht, und daſs auch bei der explosiven Verbrennung wahrscheinlich zunächst unbeständige hydroxylierte Moleküle entstehen, die dann thermischer Zers. in einfachere Prodd. unterliegen. Besonders auffallende Verschiedenheiten bezüglich der Zus. der Endprodd. wurden bei der explosiven Verbrennung in dem System $C_xH_y + x/2\,O_2$ erhalten, je nachdem der KW-stoff ein Paraffin oder ein Olefin war. Liegt ein Paraffin vor, so findet immer eine Abscheidung von Kohle und starke Dampfbildung statt, während bei dem entsprechenden Olefin keine Abscheidung von Kohle stattfindet, und die abgekühlten Prodd. fast völlig aus CO und H_2 bestehen, in Übereinstimmung mit der empirischen Gleichung $C_nH_{2n} + n/2\,O_2 = n\,CO + n\,H_2$. Vermindert man bei der Verbrennung eines Olefins die Sauerstoffmenge bedeutend unter den durch diese Gleichung gegebenen Betrag, so scheidet sich nicht nur Kohle aus, sondern es findet auch starke Dampfbildung statt. Vergleichende Experimente über die Explosion von Mischungen wie $C_2H_6 + O_2$, $C_2H_4 + O_2 + H_2$ und $C_2H_2 + O_2 + 2H_2$ zeigen, daſs der Vorgang nicht als eine primäre Auflösung des KW-stoffes und darauf folgende Verteilung des Sauerstoffs zwischen freiem Kohlenstoff und Wasserstoff auf-

gefaßt werden kann. Es wird ferner gezeigt, daß die Affinität der KW-stoffe zu Sauerstoff bei hohen Temperaturen enorm viel größer ist als diejenige des Wasserstoffs. Gemische von KW-stoffen u. Wasserstoff mit einer zur Vollendung der primären Verbrennung des KW-stoffs ungenügenden Sauerstoffmenge reagieren stets so, daß nur KW-stoff unter fast völligem Ausschluß des Wasserstoffs verbrannt wird. In KW-stoff-Flammen gehen daher die primären Verbrennungsstufen des KW-stoffs wahrscheinlich allen übrigen chemischen Prozessen voran. In einem besonderen Experiment wurde die B. von Aldehyden in KW-stoff-Flammen nachgewiesen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 78—81. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 660 bis 682. April. Manchester. Univ. Fuel u. Metallurg. Lab.) POSNER.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Alkoholfunktion.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 138—52. Mai. — C. **1906**. I. 997.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Synthese des Pentamethyläthylalkohols*, $(CH_3)_2C\cdot C(OH)(CH_3)_2$. Isobuttersäureäthylester reagiert mit CH_3MgBr bekanntlich unter B. von Dimethylisopropylcarbinol, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. In der Absicht, das Chlorhydrin dieses Alkohols darzustellen, ließ Vf. Chlorisobuttersäureäthylester auf CH_3MgBr einwirken, wobei er indessen an Stelle der erwarteten Verb. das Hydrat des *Pentamethyläthanols*, $(CH_3)_2C\cdot C(OH)(CH_3)_2$, kampferartig riechende Kristallmasse, F. ca. 80°, erhielt. Diese Verb., welche 1875 von BUTLEROW zuerst dargestellt worden ist, geht unter dem Einfluß von rauchender HCl leicht in das *Chlorid*, $(CH_3)_2C\cdot CCl(CH_3)_2$, kampferartig riechende Kristallmasse, F. ca. 130°, über. Der *Chlorisobuttersäureäthylester*, $(CH_3)_2CCl\cdot COOC_2H_5$, entsteht bei der Einw. von *Chlorisobutyrylchlorid* auf A., das letztere Chlorid wiederum durch Chlorieren von Isobutyrylchlorid. Ohne Zweifel wird man durch Einw. von CH_3MgBr auf Bromisobuttersäureäthylester noch leichter zum Pentamethyläthanol gelangen können. (C. r. d. l'Acad. des science **142**. 1023 bis 1024. [7/5.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Reif, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Crotonaldehyd.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Bei der Fortführung dieser von GRIGNARD (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 433; C. **1901**. II. 622) begonnenen Verss. stellte Vf. folgendes fest: Durch Einw. von *Äthylmagnesiumbromid* auf Crotonaldehyd (70 g) erhält man mit befriedigender Ausbeute (65 g) das *Hexen-(2)-ol-(4)*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$, als stark und ein wenig stechend riechende Fl.; Kp_{120}. 85—87°, Kp_{760}. 133—134°. — Geht bei 5—6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—150° in das *Acetat*, $C_8H_{14}O_4$, über; ziemlich angenehm riechendes Öl, Kp. 153—155°. — Gibt man unter starker Kühlung zu dem sekundären A. langsam PCl_5 hinzu und gießt nach 10—12 Stunden das Prod. in W., so scheidet sich *Chlor-(4)-hexen-(2)*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_3$, als Öl vom Kp_{110}. 65—70° ab, das unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzers. bei 122—126° überdestilliert. — Durch 12-stdg. Erhitzen mit methylalkoh. Kali im Autoklaven auf 120° geht das Chlorid in *Methoxy-(4)-hexen-(2)*, $C_7H_{14}O$, über; bewegliche, nicht gerade angenehm riechende Fl., Kp. 110—113°. — *Hepten-(2)-ol-(4)*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus Crotonaldehyd und *n-Propylmagnesiumbromid*; Kp_{120}. 104—105°, Kp_{760}. 152—154°. — Das *Acetat*, $C_9H_{16}O_2$, siedet bei 168—170°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1603—4. 12/5. [14/4.] Besançon. Lab. d. Prof. GRIGNARD.) STELZNER.

A. Mulder, *Synthese einiger sekundärer gemischter Amine nach der Methode von Hinsberg.* Die Methode HINSBERGs zur Darst. sekundärer gemischter Amine (LIEBIGs Ann. **265**. 178; C. **91**. II. 751) läßt sich in 3 Gleichungen veranschaulichen:

$C_6H_5SO_2Cl + HNHR = C_6H_5SO_2NHR + HCl$,
$C_6H_5SO_2NKR + R'\cdot Hal. = C_6H_5SO_2NRR' + K\cdot Hal.$,
$C_6H_5SO_2NRR' + HCl + H_2O = C_6H_5SO_3H + HNRR'\cdot HCl$.

Vf. hat sie zur Darst. von *Äthyl- und Methylpropylamin und Äthylisopropylamin* benutzt und gefunden, daſs sich die beiden ersten Amine leicht, das letzte aber nur unter Schwierigkeiten gewinnen lassen, daſs sich also die Methode nicht zur Synthese solcher Amine zu eignen scheint, die ein Alkyl mit sekundärem C-Atom enthalten. Das Isopropyljodid lieferte mit dem K-Salz des Sulfophenyläthylamids selbst beim Eindampfen der wss. Lsg. auf dem Wasserbad nur 45% Äthylisopropylamid, und dieses gab mit HCl bei 150—170° statt des reinen sekundären Amins ein Gemisch dieses mit mehr primärem Äthylamin. Das löslichere Pt-Salz des Isopropyläthylamins schm. bei 179° und kann so getrennt abgeschieden werden. Mit $NaNO_2$ entsteht aus der salzsauren Lsg. des Amingemisches beim Kochen Nitrosamin, das mit Wasserdampf flüchtig ist. Über Chlorcalcium getrocknet, siedet das *Äthylisopropylnitrosamin* bei 182,5—183,5° und 761,8 mm Druck, seine Ausbeute übersteigt nicht 35% der Theorie, berechnet auf das Sulfophenylisopropylamid.

Sulfophenylmethyl-n-propylamid, $C_{10}H_{15}O_2NS$. Farbloses Öl, Kp_{21-24}. 184—186°. — *Sulfophenyläthyl-n-propylamid*, $C_{11}H_{17}O_2NS$. Farbloses Öl, Kp_{26-28}. 229—231°. — *Sulfophenyläthylisopropylamid*, $C_{11}H_{17}O_2NS$. Aus w. PAe. farblose Kristalle, F. 51—52°, ll. in fast allen Mitteln, unl. in W., wl. in k. PAe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 104—7. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

W. Tschelinzew, *Das Problem der Darstellung individueller magnesiumorganischer Verbindungen und Eigenschaften derselben.* Die Aufgabe der Darst. u. Charakterisierung *individueller voller Organomagnesiumverbb.* hat durch LOTHAR MEYER und seine Mitarbeiter LÖHR, FLECK und WAGA (LIEBIGs Ann. **261**. 48; **276**. 129; **282**. 320; C. **91**. I. 219; **93**. II. 477; **95**. I. 36) ihre Lösung gefunden, die Isolierung der gemischten Organomagnesiumverbb. gelang GRIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 558; C. **1901**. I. 820) nach Zergliederung der BARBIERschen Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 110; C. **99**. I. 418). BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 839; C. **1901**. I. 1000) hat dann festgestellt, daſs die von GRIGNARD isolierten Verbb. nicht die individuellen gemischten Organomagnesiumverbb., sondern deren Ätherverbb., $R\cdot Mg\cdot X(C_2H_5)_2O$, sind. Die Methode des Vfs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4534; C. **1905**. I. 146; vergl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2081; **38**. 3664; **39**. 773; C. **1904**. II. 181; **1905**. II. 1719 u. **1906**. I. 998, der Ref.) — man gibt zum Gemisch von Mg, Jodid u. irgend einem indifferenten Lösungsmittel, wie Bzl., Bzn., Hexan, PAe. etc. nur wenige Tropfen eines tertiären Amins, z. B. Dimethylanilin — liefert bei exakter Arbeit mit primären Jodiden quantitative Ausbeuten individueller gemischter Organomagnesiumverbb. vom Typus RMgX. Jede Gruppe Jodide scheint ihr besonderes tertiäres Amin zu fordern, und nicht alle Jodide reagieren gleich rasch und glatt mit einem und demselben Amin. In Bezug auf Dimethylanilin gilt folgende Stufe:

1. *Methyljodid*, CH_3J ($^1/_{10}$ Mol. + $^4/_{10}$ Mol. Bzl.) reagiert schwer, die Rk. erreicht nie ihr Ende.

2. *Isobutyljodid*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2J$, liefert unter gleichen Bedingungen (20 Tropfen Dimethylanilin) nach 3-stdg. Erhitzen quantitative Ausbeuten.

3. *Äthyljodid*, $CH_3\cdot CH_2J$, liefert mit 10 Tropfen Dimethylanilin bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen quantitative Ausbeuten.

4. *Isoamyljodid*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2J$, reagiert mit 10 Tropfen ohne Erwärmung quantitativ.

5. *Propyljodid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, reagiert mit 5 Tropfen ohne Erwärmung so intensiv, daſs gekühlt werden muſs.

Da LÖHR etwa die gleiche Abstufung feststellte, so dürfte die Anwesenheit des tertiären Amins, die für die Einleitung der Rk. nötige Temperatur proportional erniedrigen, indem es das Jod der Jodide beweglicher macht. — Die gemischten Organomagnesiumverbb. entstehen so als weiſse, lockere, feste MM. vom 6—10-fachem Volumen des angewandten Mg-Pulvers; je leichter das Radikal, um so voluminöser erscheint die M.; sie sind l. in absol. Ä. und gehen dabei in die GRIGNARDschen Ätherverbb. über; sie sind auch im Gemisch von Ä. u. Bzl. gut löal. und können aus dieser Lsg. im individuellen Zustand nicht regeniert werden; sie zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, reagieren mit W., CO_2 u. O unter Temperaturerhöhung, jedoch ohne Feuererscheinung u. bilden mit Ketonen, Aldehyden, Estern etc. komplexe Verbb., die von W. ohne Ausscheidung der den Radikalen R entsprechenden KW-stoffe zers. werden. In einer Tabelle stellt der Vf. die Eigenschaften dieser gemischten Organomagnesiumverbb. RMgJ denen der vollen Verbb. RMgR gegenüber. (Chem.-Ztg. **30**. 378—79. 25/4.) BLOCH.

O. Loew, *Zur Kondensation des Formaldehyds. Berichtigung.* Vf. berichtigt die Angabe von HANS und ASTRID EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 40; C. **1906**. I. 547), daſs LOBRY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN zuerst das Bleihydroxyd als Kondensationsmittel für *Formaldehyd* erkannt haben. Diese Wrkg. des Bleioxyds ist vielmehr vom Vf. schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 272. 273; **22**. 470) veröffentlicht worden. — Vf. hat auch schon (loc. cit.) den Formaldehyd in ganz neutraler Lsg. kondensiert, nämlich durch Kochen mit granuliertem Zinn, welches etwas Blei enthielt; von einer auch nur spurenweisen Zers. des gebildeten Zuckers war nichts zu bemerken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1592—93. 12/5. [14/4.].) PRAGER.

Hugo Haehn, *Eine neue Bildungsweise der Ketone.* (Vorläufige Mitteilung.) Technisches *Calciumcarbid*, welches in der Kälte mit trocknen, fetten Monocarbonsäuren unter Entw. von C_2H_2 reagiert, liefert bei höherer Temperatur *Ketone* nach der Gleichung: $2R \cdot COOH = R \cdot CO \cdot R + CO_2 + H_2O$. Das freiwerdende W. entwickelt aus dem CaC_2 Acetylen, während sich gleichzeitig CaO, bezw. $Ca(OH)_2$ bildet. Doch scheint die Entstehung der Ketone nicht auf einer intermediären B. von Ca-Salzen und nachfolgender trockner Dest. zu beruhen.

Zur Darst. der Ketone läſst man die S. langsam zu dem in einem Verbrennungsrohr erhitzten CaC_2, zwischen welchem etwas Asbestwolle verteilt ist, zufließen u. fängt am anderen Ende der Röhre das Rohketon als neutrale, braune, fluorescierende Fl. auf. Reagiert sie sauer, so geht die Dest. zu schnell, oder das CaC_2 hat nicht die genügend hohe Temperatur, von welch letzterer die Ausbeuten wesentlich abhängig sind. — Beispiele: Ameisensäure zerfällt bei schwacher Erwärmung in H_2O und *CO*. — Essigsäure liefert hauptsächlich ein bei 62° konstant sd. Gemisch von *Aceton* und einem primären Alkohol ($CH_3 \cdot OH$?). — Propionsäure gibt ziemlich leicht *Diäthylketon* (Kp. 103°; Semicarbazon, F. 139°) in fast quantitativer Ausbeute. — Aus Buttersäure entsteht *Dipropylketon* (Kp. 144—145°, Ausbeute 30%, Semicarbazon, F. 133°). Die Zersetzungstemperatur der Buttersäure wurde mittels Thermoelements im elektrischen Röhrenofen zu 285° bestimmt. — Aus Isovaleriansäure erhält man ein schwach saures Destillat, welches gegen Ende der Rk. kleine Mengen Aldehyde enthält und bei der fraktionierten Dest. eine bei 85—120° übergehende milchige Fl., die *Valeraldehyd* (Kp. 92°) enthält, sowie bei 145—180° übergehendes *Valeron* (F. des Gemisches der beiden Semicarbazone 95°) liefert. — Aus Benzoesäure bildet sich bei dunkler Rotglut

unter 20 mm Druck *Bensophenon* (F. 49°; Oxim, F. 140°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1702—4. 12/5. [27/4.] Königsberg i. Pr. Pharmaz.-chem. Univ.-Lab.) HAHN.

Hugo Haehn, *Eine neue Bildungsweise der Ketone* (vgl. vorstehendes Referat). Nachzutragen ist folgendes: Vf. nimmt an, daſs bei der B. der Ketone zunächst das Calciumcarbid aus 2 Mol. der Säure 1 Mol. Wasser abspaltet, und daſs das so entstandene Säureanhydrid bei der gegebenen Temperatur durch neues Calciumcarbid katalytisch in CO_2 u. das entsprechende Keton zerlegt wird nach der Gleichung: $R{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}R = CO_2 + R{\cdot}CO{\cdot}R$. Tatsächlich bildet sich aus Essigsäureanhydrid und erhitztem CaC_2 oder glühendem Zinkstaub Aceton. Ferner findet die Ketonbildung hier bei viel niedrigerer Temperatur statt als bei der trocknen Dest. der Kalksalze. So entsteht Dipropylketon aus Buttersäure und CaC_2 schon bei 285°, während buttersaurer Kalk erst bei 320° zu schm. beginnt, bei 330° etwas Keton nachweisbar ist, und bei 350° ca. ein Drittel des Salzes noch unzersetzt ist. — Während bei der trocknen Dest. von isovaleriansaurem Ca viel Valeraldehyd und wenig Valeron entsteht, ist bei der Calciumcarbiddest. dieses Verhältnis gerade umgekehrt; die Aldehydbildung ist wahrscheinlich bedingt durch die Ggw. von CaO. — Analog ist die B. von Ketonen bei Einw. von Zinkstaub auf Essig- und Buttersäure (vergl. JAHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2107) nicht als Zinksalzdest., sondern als Kontaktwrkg. des Zinkstaubes aufzufassen.

Betreffs Ausführung der Dest. werden nähere Angaben gemacht, die im Original nachzulesen sind. Die Hauptmenge des Carbids wird nicht zers., da sie mit W. noch reagiert, wenn auch nur langsam. Auf Zusatz von HCl wird die Rk. sofort lebhaft. (Arch. der Pharm. **244**. 234—39. 25/5. [2/5.] Königsberg i. Pr. Pharmaz.-chem. Lab. d. Univ. von A. PARTHEIL.) HAHN.

James Walker u. **John Kerfoot Wood**, *Die Elektrolyse von Salzen der ββ-Dimethylglutarsäure.* Das Natriumsalz des *ββ'-Dimethylglutarsäuremonoäthylesters* liefert bei der Elektrolyse in konz. wss. Lsg. hauptsächlich den Diäthylester der *ββββ'β'-Tetramethylsuberinsäure*, während das Dinatriumsalz derselben Dimethylglutarsäure hauptsächlich CO u. CO_2 liefert neben einer kleinen Menge eines *Pentens* C_5H_{10}, der als unsymm. *Methyläthyläthylen* erkannt wurde. Die B. dieses KW-stoffes kann nur unter Annahme der Wanderung einer Methylgruppe erklärt werden. Die Rk. ist analog der B. von Isolauronolsäureester bei der Elektrolyse des Na-Salzes des Kampfersäuremonoäthylesters.

ββ-Dimethylglutarsäure läſst sich gut darstellen, wenn man 100 g Dimethyldihydroresorcin mit 65 g KOH in 750 ccm W. löst u. diese Lsg. langsam zu überschüssiger, konzentrierter Natriumhypochloritlsg. (aus Chlorkalk und Soda) zugibt. Die S. wurde mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid übergeführt. Letzteres (140 g) wurde mit einer Lsg. von 23 g Na in 550 ccm A. in das Na-Salz des *Monoäthylesters* übergeführt. Dieses wurde in 45%ig. wss. Lsg. mit 3 Amp. bei 35° elektrolysiert. Aus dem entstehenden Öl wurde isoliert: *ββββ'β'-Tetramethylsuberinsäureäthylester*, $C_2H_5OOC{\cdot}CH_2{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOC_2H_5$. Kp_{755}. 292 bis 293°. D^{16}_{16}. 0,965. Er lieferte beim Verseifen *ββββ'β'-Tetramethylsuberinsäure*, $C_{10}H_{20}(COOH)_2$. Farblose Kristalle aus verd. A. oder Aceton. F. 164—165°, wl. in W. (bei 25° 0,17 g im l), wl. in Bzl. u. PAe., sll. in Ä., ll. in A. — $C_{10}H_{20}(COOK)_2$, Kristalle aus A. Die Lsg. gibt mit $CuSO_4$ einen hellgrünen, mit $FeCl_3$ ein braungelben Nd. — $C_{12}H_{20}O_4Ca, 3H_2O$. Kristalle beim Verdunsten der wss. Lsg. — $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$. Weiſser Nd. Das bei der Elektrolyse des *ββ*-dimethylglutarsauren Natriums entstehende *Penten* (*as-Methyläthyläthylen*) zeigte folgende Daten: Kp. 31

bis 33°. D^{0}_{0} 0,6668. Brechungsindex bei 16° μ_D = 1,378. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 104. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 598—604. Dundee. Univ.-College.)
POSNER.

John Kerfoot Wood, *Brom- und Hydroxyderivate der β,β,β',β'-Tetramethylsuberinsäure.* PERKIN u. THORPE (J. Chem. Soc. London **75**. 48; C. **99**. I. 522) haben gefunden, daſs Bromester der β,β-Dimethylglutarsäure beim Erhitzen mit alkoh. KOH HBr verlieren und in die Caronsäuren übergehen. Vf. untersucht die Einw. von alkoh. KOH auf die Bromderivate der *β,β,β',β'-Tetramethylsuberinsäure*, deren Ester durch Elektrolyse von β,β-Dimethylglutarsäureestersalz entsteht (s. vorstehendes Ref.). Die Rk. ist hier anderer Art als in dem von PERKIN u. THORPE untersuchten Fall. Es entstehen keine cyklischen Verbb., sondern nur Hydroxyderivate der Tetramethylsuberinsäure.

α-Brom-β,β,β',β'-tetramethylsuberinsäure, $C_{10}H_{19}Br(COOH)_2$. 30 g β,β,β',β'-Tetramethylsuberinsäure werden mit 120 g PBr_5 auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entw. erhitzt und dann mit 22 g Brom versetzt. Am nächsten Tage wird das Prod. mit W. zers. Nadeln aus Bzl., F. 107—110°, unl. in W., sll. in A., Ä., Bzl. und Chlf. Erhitzt man diese S. mehrere Stunden mit methylalkoh. KOH, so entsteht *α-Hydroxy-β,β,β',β'-tetramethylsuberinsäure*, $C_{12}H_{22}O_5$, die durch Benzoylierung gereinigt wird. Kristalle aus Bzl., F. 102—105°. Die Lsg. des NH_4-Salzes gibt weiſse Ndd. mit $AgNO_3$, $CdCl_2$ und $ZnSO_4$, einen blaugrünen Nd. mit $CuSO_4$, der in NaOH mit blauer Farbe l. ist. — *α,α'-Dibrom-β,β,β',β'-tetramethylsuberinsäure*, $C_{10}H_{18}Br_2(COOH)_2$, entsteht aus 10 g Tetramethylsuberinsäure, 40 g PBr_5 und 18 g Brom beim Erhitzen am Rückflufskühler (24 Stdn.). Weiſse Kristalle aus W., F. 178—180°. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH *α,α'-Dihydroxy-β,β,β',β'-tetramethylsuberinsäure*, $C_{12}H_{22}O_6$. F. 210° unter Zers., ll. in A., zwl. in Bzl., wl. in W. und Ä. Die Lsg. des NH_4-Salzes gibt weiſse Ndd. mit $ZnCl_2$, $Cd(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$, einen grünlichblauen Nd. mit $CuSO_4$, der in NaOH mit dunkelblauer Farbe l. ist. Ca-Salz, $C_{12}H_{20}O_6Ca, 4H_2O$. Kristalle, ll. in W. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 104. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 604—8. April. Dundee. Univ.-College.)
POSNER.

W. A. Van Dorp und **G. C. A. Van Dorp**, *Über die Chloride der Fumar- und Maleïnsäure und über einige ihrer Derivate. Fumarylchlorid.* B. bei vorsichtigem Erwärmen von 48 g feingepulverter Fumarsäure und 184 g Phtalylchlorid nach folgender Gleichung:

$$C_4H_4O_4 + 2C_8H_4O_2Cl_2 = 2C_8H_4O_3 + C_4H_2O_2Cl_2 + 2HCl.$$

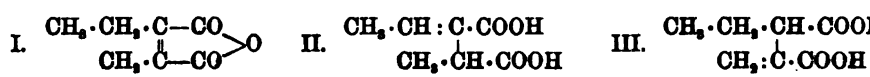
Die Rk. beginnt bei 120° und wird bei ca. 160° zu Ende geführt. Das Reaktionsprod. wird unter vermindertem Druck destilliert, bis das gebildete Phtalsäureanhydrid in der Vorlage auftritt, die wiederholte Fraktionierung zur Reinigung des Rohprod. kann bei gewöhnlichem Druck erfolgen. Ausbeute ca. 48 g Fumarylchlorid. Daneben bildet sich eine kleine Menge *Maleïnsäureanhydrid*. Erhitzt man molekulare Mengen des Fumarylchlorids und gepulverter Fumarsäure im Ölbad auf ca. 175°, so entwickeln sich 70% der nach folgender Gleichung zu erwartenden HCl:

$$C_2H_2(COOH)_2 + C_2H_2(COCl)_2 = 2HCl + 2C_2H_2(C_2O_3).$$

Aus den Prodd. der Rk. lieſs sich sonst keine einheitliche chemische Verb. isolieren, wohl aber in Bzl.-Lsg. mit Anilin das *Fumarsäureanilid*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot COOH$, F. 233—234,5° unter Zers., und mit Benzylamin das *Fumarsäurebenzylamid*, $C_7H_7NH \cdot CO \cdot CH=CH \cdot COOH$, F. 230—233° unter Zers., darstellen. — *Maleylchlorid*. B. 1. in geringer Menge neben viel Maleïnsäureanhydrid beim Erwärmen von 12 g Maleïnsäure mit 48 g Phtalylchlorid; 2. beim Vereinigen von 20 g Maleïnsäure mit 90 g etwas kühl gehaltenem PCl_5, das sich dabei unter Entw.

von HCl gröſstenteils verflüssigt. Destilliert man das fl. Rohprod. nach Dekantieren vom ungel. PCl_5 unter 24 mm Druck, so erhält man zwischen 80—90° Fraktionen, von denen die niedrigstsiedenden reich an Fumarylchlorid waren, die höchstsiedenden viel Maleïnsäureanhydrid enthielten, während sich in den mittleren Fraktionen die Hauptmenge des gebildeten Maleïnsäurechlorids wenn auch noch unrein befand. Nach 7 Wochen langem Aufbewahren im Dunkeln war das Maleylchlorid in Fumarylchlorid umgewandelt. Mit Anilin in k. Bzl.-Lsg. bildete sich *Maleïnsäureanilid*, $[CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$, aus A. groſse Kristalle, F. 184—186°, das sich, über den F. erhitzt, in Fumarsäureanilid umlagert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 96—103. Mai 1906. [Sept. 1905.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Fr. Fichter u. Carl Schlaepfer, *Notiz über α,γ-Dimethyl- und α-Äthylitakonsäure.* Durch Kochen von *Methyläthylmaleïnsäureanhydrid* (I.) mit NaOH haben FICHTER u. RUDIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1617; C. **1904**. I. 1403) zwei isomere, zweibasische, ungesättigte SS. erhalten, die sie als „*Methyläthylfumarsäure*" (F. 202°) und „*α,γ-Dimethylitakonsäure*" (F. 150°) auffaſsten. — Da es jedoch gelingt, beide SS. mittels Acetylchlorid in Anhydride umzuwandeln, aus welchen durch Kochen mit W. die betreffende S. zurückzuerhalten ist, so müssen beide SS. dem Typus der Itakonsäuren angehören, womit auch die Ähnlichkeit ihres Verhaltens in Einklang steht. — In der S. vom F. 202° liegt die wirkliche *α-γ-Dimethylitakonsäure* (II.) vor, weil sie auch aus dem α,γ-Dimethylparakonsäureester mittels Natriumäthylat entsteht; die S. vom F. 150° erscheint dann als *α-Äthylitakonsäure* (III.), deren B. durch eine Verschiebung der Doppelbindung nach der anderen Seite zu erklären ist.

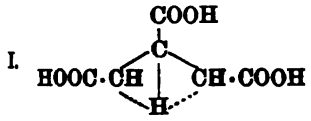


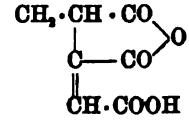
Zur Darst. der beiden SS. kocht man das Anhydrid mit 20%ig. NaOH, treibt den Rest desselben mit Wasserdampf über, wandelt die zurückbleibenden SS. in die Ba-Salze um, von welchen dasjenige der α-Äthylitakonsäure schwerer l. ist als das isomere, und reinigt die freien SS. durch wiederholtes Umlösen aus W. — Die Anhydrisierung wurde durch 1-stdg. Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid bewirkt; das *α,γ-Dimethylitakonsäureanhydrid*, $C_7H_8O_3$, ist ein Öl vom Kp_{16}. 131°; das *α-Äthylitakonsäureanhydrid* schm. nach dem Umkristallisieren aus PAe. bei 52°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1535—36. 12/5. [17/4.] Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

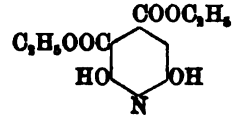
Harold Rogerson u. Jocelyn Field Thorpe, *Eine Bildungsweise der Akonitsäure und Citrazinsäure und ihrer Alkylderivate nebst Bemerkungen über die Konstitution der Akonitsäure.* Durch Kondensation der Na-Verb. des Cyanessigesters mit Oxalessigsäureester entsteht *α-Cyanakonitsäureäthylester*, $CN \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$. Bei der Hydrolyse mit sauren Verseifungsmitteln wird derselbe in *Akonitsäure*, mit alkalischen Verseifungsmitteln dagegen in *Citrazinsäure* übergeführt. Alkylderivate dieser Verbb. entstehen analog aus den Alkylderivaten des α-Cyanakonitsäureesters, die ihrerseits entweder durch Alkylierung des Cyanakonitsäureesters oder synthetisch aus den Alkylderivaten des Oxalessigesters erhalten werden. Es wird gezeigt, daſs Akonitsäure, ebenso wie Glutakonsäure symmetrische Struktur (I.) besitzt, daſs also α-Methylakonitsäure und γ-Methylakonitsäure tautomer sind (vgl. J. Chem. Soc. London **87**. 1686; C. **1906**. I. 183). Die Akonitsäure existiert nicht in maleïnoider und fumaroider Form, während die noch unbekannten α,α-Dialkylakonitsäuren dies tun dürften. Im *Anhydrid der Methylakonitsäure* scheint dagegen die Doppelbindung im Gegensatz zur Methyl-

akonitsäure selbst bereits festzuliegen (II.), da dasselbe beim Erhitzen unter CO_2-Verlust nur *β-Methylitakonsäureanhydrid* (IV.), nicht aber Dimethylmaleïnsäureanhydrid (V.) liefert.

Experimenteller Teil. *α-Cyanakonitsäureäthylester*, $CN \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus 23 g Na in 270 g absol. A. mit 113 g Cyanessigester und 188 g Oxalessigester beim Erhitzen unter weiterem Zusatz von 11,5 g Na in 135 g Alkohol mit 56,5 g Cyanessigester und schliefslich von 7,5 g Na in 68 g Alkohol mit 28 g Cyanessigester. Dickes Öl. Kp_{25}. 215°. Löst man diesen Ester im gleichen Vol. konz. H_2SO_4 und gießt nach 12 Stdn. in W., so erhält man *2,6-Dihydroxypyridin-4,5-dicarbonsäureäthylester* (*Dihydrocinchomeronsäureäthylester*), $C_{11}H_{13}O_6N$ (III.). Blätter aus A. F. 157°; unl. in W.; ll. in Alkalien u. Sodalsg.

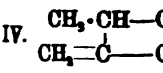
I. 

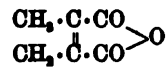
II. 

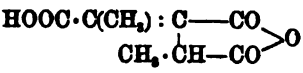
III. 

Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ rotviolette, mit $NaNO_2$ in der Hitze blaue Färbung. Beim Kochen mit verd. Natronlauge liefert er *Citrasinsäure* (*2,6-Dihydroxypyridin-4-carbonsäure*), $C_6H_5O_4N$. Mkr. Platten aus Salzsäure. Verkohlt, ohne zu schm. Entsteht auch direkt aus dem Cyanakonitsäureester beim Kochen mit methylalkoh. KOH. Kocht man den Cyanakonitsäureester dagegen 12 Stdn. mit konz. Salzsäure, so entsteht *Akonitsäure*, $HOOC \cdot CH \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$. Farblose Blätter aus W. F. 187° unter Zers. — Ag-Salz, $C_6H_3O_6Ag_3$. Weifser, flockiger Nd.

α-Cyan-α-methylakonitsäureäthylester, $CN \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5) \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus 2,3 g Na in 16 g A., 28 g α-Cyanakonitsäureester und 16 g CH_3J beim Kochen. Dickes Öl. Kp_{25}. 210—212°. Wird von k., konz. H_2SO_4 nicht verändert. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure *α-Methylakonitsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$. Nadeln aus W. F. 159°. — Ag-Salz, $C_7H_5O_6Ag_3$. Weifser, unl. Nd. Erhitzt man die S. mit Acetylchlorid, so erhält man *Anhydro-α-methylakonitsäure*, $C_7H_6O_5$ (II.). Kleine Prismen aus Chlf. + PAe. F. 51°. Regeneriert beim Kochen mit W. die S. Erhitzt man Anhydromethylakonitsäure auf 159°, so entsteht nur *β-Methylitakonsäureanhydrid*, $C_6H_6O_5$ (IV.). Blätter aus CS_2. F. 63°, während bei der Dest. *Dimethylmaleïnsäureanhydrid*, $C_6H_6O_5$ (V.), über-

IV. 

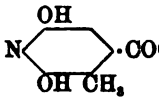
V. 

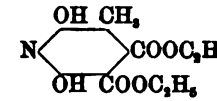
VIII. 

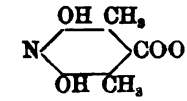
geht. Blätter aus W. F. 96°. Kp. 220—225°. Kocht man den Cyanmethylakonitsäureester mit alkoh. KOH, so bildet sich *Methylcitrasinsäure* (*2,6-Dihydroxy-5-methylpyridin-4-carbonsäure*), $C_7H_7O_4N$ (VI.). Kleine Prismen aus konz. Salzsäure; unl. in h. W. u. den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. — *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{11}O_6N$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Kleine Prismen aus A. ohne bestimmten F. Zers. sich bei ca. 165°. Der aus 23 g Na, 270 g A., 113 g Cyanessigester und 202 g Methyloxalessigester entstehende *α-Cyan-γ-methylakonitsäureäthylester*, $CN \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C(COOC_2H_5) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ (Öl, Kp_{25}. 210—212°), liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure dieselbe Methylakonitsäure wie der α-Cyan-α-methylakonitsäureester. Mit k., konz. H_2SO_4 gibt er beim Stehen *2,6-Dihydroxy-3-methylpyridin-4,5-dicarbonsäureester*, $C_{12}H_{15}O_6N$ (VII.). Mkr. Nadeln aus A. F. 173°; unl. in W. und HCl, l. in Soda und Alkali. Dieser Ester wie der α-Cyan-γ-methylakonitsäureester liefern beim Verseifen mit alkoh. KOH *Methylcitrasinsäure* (s. vorher).

α-Cyan-α,γ-dimethylakonitsäureäthylester, $CN \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5) \cdot C(COOC_2H_5) :$

$C(CH_3)\cdot COOC_2H_5$. Aus 2,3 g Na in 16 g A., 31 g α-Cyan-γ-methylakonitsäureester und 16 g CH_3J beim Kochen. Öl. Kp_{25}. 205—207°, bei schneller Dest. unzers. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure *α,γ-Dimethylakonitsäure*, $CH(CH_3)(COOH)\cdot C(COOH) : C(CH_3)\cdot COOH$. Kleine Nadeln aus W. F. 164°. — Ag-Salz, $C_5H_7O_6Ag_3$. Weifses, amorphes Pulver. — *Anhydro-α,γ-dimethylakonitsäure*, $C_5H_6O_5$ (VIII.), entsteht beim Kochen mit Acetylchlorid. Mkr. Nadeln aus PAe. F. 74°. Kocht man α-Cyan-α,γ-dimethylakonitsäureester mit methylalkoh. KOH, so erhält man *Dimethylcitrasinsäure (2,6-Dihydroxy-3,5-dimethylpyridin-4-carbonsäure)*, $C_9H_9O_4N$ (IX.).

VI. 

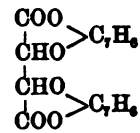
VII. 

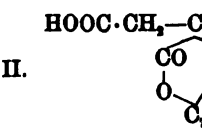
IX. 

Kleine Nadeln aus Eg., die verkohlen, ohne zu schm., unl. in den meisten Lösungsmitteln; wl. in Eg. Von kons. H_2SO_4 wird der Ester nicht verändert. Derselbe Ester entsteht auch bei der Methylierung von α-Cyan-α-methylakonitsäureester. Behandelt man denselben mit Natriumäthylatlsg. (beim erfolglosen Vers. der weiteren Methylierung) so wird eine Carboxylgruppe abgestalten, u. es entsteht neben Kohlensäureester *γ-Cyan-α,γ-dimethyl-β-carbäthoxycrotonsäureäthylester*, $CN\cdot CH(CH_3)\cdot C(COOC_2H_5) : C(CH_3)\cdot COOC_2H_5$. Öl. Kp_{25}. 159°, der beim Kochen mit Salzsäure α,γ-Dimethylakonitsäure liefert.

Zum Schlufs besprechen die Vff. eine kürzlich erschienene Arbeit von Feist (Liebigs Ann. **345**. 82. 117; C. **1906**. I. 1329. 1333) und weisen darauf hin, dafs die dort beschriebene *cis-β-Methylglutakonsäure* (F. 147°) mit der von ihnen früher beschriebenen β-Methylglutakonsäure (F. 149°) identisch ist. Die genannte Arbeit zeigt, dafs auch Derivate der Glutakonsäure, in denen nicht beide Wasserstoffatome der Methylengruppe substituiert sind, in cis- und trans-Form existieren können. Trotzdem bleibt es unwahrscheinlich, dafs SS. wie die α,β- und β,γ-Dimethylglutakonsäure und die α- und γ-Methylakonitsäure in maleïnoider und fumaroider Form existieren. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 87. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 631—52. April. Manchester. Victoria Univ.) Posner.

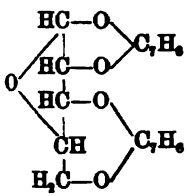
W. Alberda Van Ekenstein u. J. J. Blanksma, *Benzal- und Toluylderivate der Oxysäuren. Dibenzalweinsäure*, $C_{18}H_{14}O_6$. Bildung aus 25 g Weinsäure und 15 ccm Benzaldehyd, die, auf 60—70° gebracht, mit langsam zugefügtem P_2O_5 $^1/_2$ Stunde erhitzt werden. Den Nd. bei Zusatz von W. kristallisiert man aus CH_3OH um. Lange, farblose Nädelchen, F. 145°, α_D in CH_3OH-Lsg. = +128°, wl. in W., ll. in w. A., in Chlf. und Bzl. Konstitution I. Wird mit verd. H_2SO_4 aufgespalten. — *Di-p-toluylweinsäure*. B. aus 10 g S., 5 g Aldehyd u. 10 g P_2O_5 auf dem Wasserbade in wenigen Minuten. Kristalle, F. 177°, α_D in CH_3OH-Lsg. = +107°, wl. in W. u. k. CH_3OH, ll. in Bzl., Chlf. u. Aceton, ist nach einigen Wochen teilweise aufgespalten. Das *Kondensationsprodukt mit l-Weinsäure* bildet sich ebenso. F. 166°, α_D = —85,8° (wahrscheinlich noch nicht ganz rein). Die *Kondensation mit racemischer Weinsäure* oder Umkristallisieren einer Mischung des d- und l-Kondensationsprod. führt zu einem bei 153° schm. Prod., das sich wenig über seinem F. zers. — *Citronensäure* und *Benzaldehyd* kondensieren sich unter dem Einfluſs von P_2O_5 zu einem bei 178° schm. Körper der Konstitution II. Die Na- u. K-Salze kristallisieren nicht, die Ca- u. Ba-Salze sind

I. 

II. 

wl. in W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 162—64. Mai. [Jan.] Amsterdam. Lab. du Ministère des Finances.) LEIMBACH.

W. Alberda Van Ekenstein u. **J. J. Blanksma**, *Die Benzalderivate der Zucker und Glucoside. Dibenzalarabinose*, $C_{19}H_{18}O_5$. B. beim allmählichen Zusatz von ca. 5 g P_2O_5 zu einer Mischung von 4 g Arabinose und 6 g Benzaldehyd unter beständigem Umrühren. Die homogen gewordene M. läfst man noch $^1/_2$ Stunde stehen und versetzt sie mit Eiswasser. Das sich absetzende, in W. wl. Pulver kristallisiert man aus Methylalkohol um. Ausbeute 30—40%. F. 154°. α_D = +26,8° (in 0,4%ig. CH_3OH-Lsg.). Ll. in Ä. und Chlf., wl. in k. und w. W., wl. in k., l. in w. Methyl- und Äthylalkohol. Verd. H_2SO_4 hydrolysiert zu Benzaldehyd und Zucker, wie einerseits am Geruch, andererseits an der bei der Benzalverb. nicht vorhandenen Fähigkeit des Prod., FEHLINGsche Lsg. zu reduzieren, erkannt wurde. Emulsin ist bei 35° wirkungslos. Die Verb. enthält keine OH-Gruppe und reagiert weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid. Dafs zwei Benzaldehydgruppen im Molekül anwesend sind, wurde durch wenige Minuten langes Kochen von 100 mg Dibenzalarabinose mit 10%ig. H_2SO_4 u. einem Überschufs von Phenylhydrazin nachgewiesen, wobei sich der abgespaltene Benzaldehyd quantitativ in sein Phenylhydrazon verwandelt. Aus alledem ergibt sich nebenstehendes Konstitutionsbild für die Dibenzalarabinose.



Dibenzalxylose, $C_{19}H_{18}O_5$. B. wie bei der Dibenzalarabinose. Ausbeute 25%. F. 130°. α_D (in 0,4%ig. CH_3OH-Lsg.) = +37,5°. Löslichkeit und sonstiges Verhalten wie bei der Dibenzalarabinose. — *Dibenzalrhamnose*. B. wie bei der Dibenzalarabinose mit schlechterer Ausbeute. Den überschüssigen Benzaldehyd entfernt man besser mit PAe. und löst dann das Kondensationsprod. in Chlf., um es aus CH_3OH umzukristallisieren. Grofse, farblose Kristalle, F. 128°. α_D in CH_3OH-Lsg. = +56,3°. Mit verd. H_2SO_4 nur schwer hydrolysierbar. Verhalten im übrigen wie bei der Dibenzalarabinose.

Auch die *Hexosen* liefern *Dibenzalverbb.*, Mannose, Glucose u. Galaktose rechtsdrehende, Fruktose und Sorbose linksdrehende, die aber bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe aufnehmen. Kristallisierte Verbb. konnten in dieser Reihe nicht erhalten werden, vielleicht weil stets die Monobenzalverb. beigemischt war, deren Reindarst. aber auch nicht gelang.

Die *Glucoside* reagieren viel leichter mit Benzaldehyd als die Zucker, so dafs es genügt, sie einige Stunden mit ihm zu erhitzen und etwas wasserfreies Na_2SO_4 zum Fixieren des gebildeten W. zuzusetzen, um nach Entfernen des überschüssigen Benzaldehyds mit PAe. die wohlkristallisierten Kondensationsprodd. zu erhalten, die FEHLINGsche Lsg. nicht reduzieren und durch verd. H_2SO_4 aufgespalten werden. — *Monobenzal-α-methylglucosid*, $C_{14}H_{18}O_6$. B. wie oben in 2 Stdn. bei 145°. Ausbeute 25%. F. 158°. α_D in 0,4%ig. wss. Lsg. = +85°. Wl. in k., ll. in w. W. und A. — *Monobenzal-β-methylglucosid*, $C_{14}H_{18}O_6$. B. und Löslichkeit wie bei der entsprechenden α-Verb. F. 194°, α_D in 1%ig. CH_3OH-Lsg. = —75°. Liefs sich mit Emulsin nicht aufspalten. — Bei den Versss., α-Methylmannosid mit Benzaldehyd zu kondensieren, entstanden nebeneinander, durch ihre verschiedene Löslichkeit in w. W. zu trennen, *Monobenzal-α-methylmannosid*, Kristalle, F. 110°, schwach linksdrehend, l. in CH_3OH und C_2H_5OH, ll. in Chlf., Bzl. und w. W., und das *Dibenzal-α-methylmannosid*, $C_{21}H_{22}O_6$. F. 178°. α_D in 0,4%ig. Chlf.-Lsg. = —5°, fast unl. in k. und w. W., swl. in sd. CH_3OH, ll. in Chlf. u. Bzl. — *Monobenzal-α-methylgalaktosid*, F. 152°. α_D in 1%ig. CH_3OH-Lsg. = +120,7°, ll. in w. CH_3OH. — *Monobenzalsalicin*. B. aus 4 g Salicin und 6 g Benzaldehyd mit 3 g Na_2SO_4 in

2 Stdn. bei 190—200°. F. 187°. α_D in Acetonlsg. = —48,3°, wl. in W., CH_3OH, C_2H_5OH und Chlf., ll. in Aceton. — *Monobensalarbutin.* B. bei 165°. F. 218°, α_D in 0,4%ig. CH_3OH-Lsg. = —24,2°, wl. in k. und sd. W., ll. in w. CH_3OH. — *Ditoluylarabinose.* B. aus 4 g Arabinose mit 6 ccm Toluylaldehyd und 5 g P_2O_5 in 3 Tagen bei Zimmertemperatur. F. 164°. α_D in 0,4%ig. Chlf.-Lsg. = +2,9°, swl. in k. und w. W., wl. in CH_3OH, ll. in Chlf. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird mit verd. H_2SO_4 aufgespalten. — *Ditoluylxylose*, $C_{21}H_{22}O_5$. F. 140°, α_D in Acetonlsg. = +45,6°, swl. in W. und A., ll. in Bzl., durch H_2SO_4 schwer aufzuspalten. — *Toluyl-α-methylglucosid.* B. aus 4 g α-Methylglucosid und 6 g Aldehyd mit 2 g Na_2SO_4 in 2 Stdn. bei 175°. F. 178°, α_D in CH_3OH-Lsg. = +83,2°, ll. in CH_3OH und Chlf. — *Toluylmethylmannosid*, Sirup, α_D = +29,5°. — *Toluyl-α-methylgalaktosid*, F. 146°, α_D in 0,4%ig. CH_3OH-Lsg. = 142°. — *Toluylsalicin*, kristallin, F. 144°. α_D in 0,4%ig. CH_3OH-Lsg. = —16°, wl. in k., ll. in w. W., durch verd. H_2SO_4 aufzuspalten. — *Kondensationsprodukt des Cuminaldehyds mit β-Methylglucosid.* B. in 2 Stdn. bei 205°, F. 124°. α_D = —34,8°, wl. in W., ll. in Chlf. — *Kondensationsprodukt des Salicylaldehyds mit α-Methylglucosid.* B. in Ggw. von 2 g Na_2SO_4 bei 145°. Farblose Kristalle, F. 182°, α_D in 0,4%ig. wss. Lsg. = +91,2°, l. in k., leichter noch in w. W., ll. in Methylalkohol, wl. in Chlf. Enthält ein Aldehydmolekül. — *Kondensationsprodukt des Salicylaldehyds mit Salicin.* B. bei 190° in 2 Stdn. F. 163°, α_D in CH_3OH-Lsg. = —32°, ll. in w. W., durch verd. H_2SO_4 aufzuspalten.

Bei der Kondensation von Alkoholen, wie Mannit, Dulcit, Adonit etc., mit Benzaldehyd, ebenso wie bei der Darst. der Formaldehydderivate der Zuckers mittels Trioxymethylen wirkt P_2O_5 gerade wie H_2SO_4 oder HCl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 153—61. Mai. [Jan.] Amsterdam. Lab. du Ministère des Finances.) LEIMB.

J. Pieraerts, *Die Hydrolyse der Raffinose mittels Citronensäure.* Die Hydrolyse der Raffinose unter der Einw. von SS. läßt sich in zwei aufeinanderfolgenden u. genau von einer unterschiedenen Phasen realisieren. Die eine, durch die Geichung:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6$$

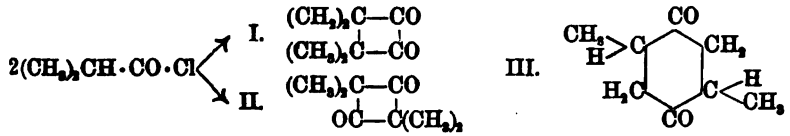
gekennzeichnet, führt zur Melibiose u. d-Fruktose, die andere, den Charakter einer vollständigen Hydrolyse tragend, liefert drei Hexosen nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Ob die eine oder andere der beiden Phasen erreicht wird, hängt einzig und allein von den Bedingungen ab, unter denen die Säuren einwirken. Für die zweite Phase ist es indessen unmöglich, eine quantitative Ausbeute zu erzielen, einerseits durch teilweise vollständige Zerstörung der Lävulose, andererseits infolge der B. von Reversionsprodd. Die Versuchsbedingungen für die totale Umwandlung der Raffinose in Melibiose und Fruktose sind von verschiedenen Forschern festgestellt worden. Vf. hat nun seinerseits das bisher noch nicht studierte Verhalten von Raffinose gegenüber *Citronensäure* einem Studium unterzogen. Die Versuchsresultate sollen später in ausführlicher Form mitgeteilt werden. Vorläufig beschränkt sich Vf darauf, die Schlüsse aus vier Versuchsreihen, bei denen die Stärke der S. und die Versuchsdauer verschiedentlich variiert wurde, kurz anzuführen: die Raffinose wird durch Citronensäure vollständig in d-Fruktose und Meliobiose (1. Phase) gespalten. Die hydrolytische Wrkg. der Citronensäure wächst proportional der Konzentration der S. u. der Dauer der Einw. Die 1. Phase (das ist B. der Meliobiose) kann unter Umständen überschritten werden; jedoch beginnt die Einw. der Citronensäure auf die Lävulose lange, nachdem die erste Phase vollständig beendigt

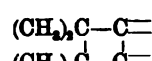
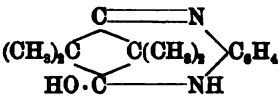
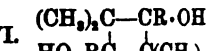
ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1143—46. April. Mitteilung auf dem Pariser Kongreſs der association des chimistes. 20/3.) HÖNIGSBERGER.

E. Wedekind und **W. Weiswange**, *Über die Synthese eines Diketons der Cyklobutanreihe.* In Bezug auf das Verhalten der Säurechloride gegen HCl-abspaltende Mittel ist bisher folgendes bekannt: 1. Starke Säurechloride und starke Tertiärbasen liefern keine quartären Ammoniumchloride, sondern (neben dem Aminchlorhydrat) Cl- u. N-freie Prodd., welche die dreifache Molekulargröſse haben wie der wohl primär aus dem Acylhalogenid entstehende Körper; eine Ausnahme bildet nur das Acetylchlorid, bei welchem sich 4 Mol. C_2H_3O (= $CH_3 \cdot COCl - HCl$) zu Dehydracetsäure zusammenschlieſsen; 2. aus fettaromatischen Acylhalogeniden (Ausnahme Phenylacetylchlorid, das hierbei den Vierring $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ liefern müſste) spalten wasserfreie Metallchloride HCl in der Weise ab, daſs 1 H-Atom aus dem Benzolkern entnommen wird u. Ringketone entstehen; 3. treten diese beiden Rkk. nur träge ein, so können sich bei Zutritt von Feuchtigkeit Säureanhydride bilden; 4. bei Ausführung der Rk. 2. in äth. Lsg. kann das Solvens mitwirken, wodurch man Äthylester der betreffenden SS. gewinnt. — Vff. haben sich speziell mit der Rk. I. beschäftigt; über die mit Propion-, Phenylessig- und Hydrozimtsäurechlorid erzielten Resultate soll an anderer Stelle Mitteilung gemacht werden; in der vorliegenden Arbeit berichten sie über das Verhalten des *Isobutyrylchlorids*. Dieses setzt sich mit starken Tertiärbasen, am besten Triäthylamin, äuſserst heftig um; durch Verd. mit indifferenten Mitteln kann die Rk. jedoch so geleitet werden, daſs sich fast die theoretische Menge Triäthylaminchlorhydrat ausscheidet und in der Lsg. eine gut kristallisierende, auſserordentlich flüchtige Verb. $C_8H_{12}O_2$ von mentholartigem Geruch zurückbleibt, die mithin aus nur 2 Mol. Säurechlorid hervorgegangen ist: $2C_4H_7OCl + 2N(C_2H_5)_3 = C_8H_{12}O_2 + 2N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$. Diese Verb. liefert ein Diphenylhydrazon, Dioxim und Disemicarbazon, ist also ein Diketon; da sie gegen Brom u. $KMnO_4$ beständig ist, läſst ihre Zus. nur eine cyklische Formel zu. Von den sich nach dem Schema:



ergebenden 3 Symbolen sind I. und II. von vornherein die wahrscheinlicheren, da sie die Abspaltung eines tertiär gebundenen H-Atoms voraussetzen, während bei III. eine Mitwirkung der CH_3-Gruppen anzunehmen wäre. Auſserdem müſste dann das Prod. $C_8H_{12}O_2$ mit dem *1,4-Diketo-2,5-dimethylcyklohexan* von BAEYER, bezw. dessen von ZELINSKY und NAUMOW beschriebenen *Stereoisomeren* identisch sein, was nicht der Fall ist. Wegen der Koinzidenz der FF., sowie einiger Ähnlichkeiten im Kristallhabitus, der Sublimierbarkeit u. s. w., haben Vff. jedoch einen genauen Vergleich mit der ZELINSKY-NAUMOWschen Verb. durchgeführt; hierbei zeigte sich, daſs diese beim Umlösen aus W. ihren F. auf 119—120° erhöht, mit Wasserdampf schwer flüchtig ist, mit den Ketoreagenzien Derivate von anderen Eigenschaften ergibt u. eine $FeCl_3$-Rk. (in wss. oder alkoh. Lsg. nach einiger Zeit rosarote Färbung, die durch gelindes Erwärmen in Bordeauxrot übergeht) aufweist, die dem Prod. aus Isobutyrylchlorid fehlt. — Der Beweis, daſs Formel II. die richtige ist, wurde schlieſslich dadurch erbracht, daſs aus dem *α-Bromisobutyrylbromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CO \cdot Br$, mittels des Kupfer-Zinkpaares das Halogen entfernt und das Rohprod. dann im Vakuum dest. wurde. Hierbei entsteht, wie inzwischen

STAUDINGER u. KLEVER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 968; C. **1906**. I. 1232) nachwiesen, zunächst *Dimethylketen*, $(CH_3)_2C:CO$, das sich dann polymerisiert. Für die Leichtigkeit, mit welcher derartige Rkk. sich bei dem hier in Frage stehenden Keten vollziehen, spricht auch die von den Vff. festgestellte Tatsache, daſs Phenylisocyanat unter B. einer additionellen *Verb.* $C_{11}H_{11}O_2N$ (F. 239°) aufgenommen wird. — Gegen die Formel I. für den Körper $C_8H_{12}O_2$ ist noch anzuführen, daſs dieser mit o-Phenylendiamin kein Azin IV., wie dies von einem 1,2-Diketon zu erwarten wäre, liefert, sondern eine um 1 Mol. reichere Verb. $C_{14}H_{18}ON_2$, welche die

IV.  V.  VI. 

V. PECHMANNsche Osazonrk. nicht zeigt u. auch mit konz. HCl oder H_2SO_4 keine Färbungen gibt. Dagegen ist die Verb. acetylierbar, so daſs ihr wahrscheinlich Formel V. zukommt. — Vff. wollen nach ihrem Verf. noch weitere Tetramethylenderivate, unter anderem auch tertiäre Alkohole vom Typus VI., darstellen. — Das Isobutyrylbromid gab auffallenderweise weit schlechtere Ausbeuten als das Chlorid; ferner war es nicht möglich, das Triäthylamin durch das billigere Pyridin zu ersetzen — vermutlich, weil dieses, ähnlich dem Chinolin, sich mit dem Keten additionell vereinigt.

Das *1,1,3,3 - Tetramethyl - 2,4 - diketocyklobutan* (II.) wurde dargestellt durch langsames Eintropfen einer CS_2-Lsg. von Isobutyrylchlorid in eine Triäthylaminlsg. im gleichen Solvens, wobei behufs Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit ein Strom von trocknem H durch den Apparat geleitet und von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt wurde. Das sich ausscheidende Triäthylaminchlorhydrat wurde mit Ä. u. CS_2 gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate an der Luft verdunstet. Nach Zusatz von PAe. wurden die so erhaltenen Kristalle abgesaugt und durch Sublimation gereinigt. Die Ausbeute an Diketon betrug nur etwa 20% der Theorie, da gleichzeitig *Isobuttersäure* und deren *Anhydrid*, sowie noch andere Prodd. — darunter Nadeln, die bei 115° sinterten, aber erst bei 250° unter Zers. völlig geschm. waren — entstanden. Das Tetramethyldiketocyklobutan sublimiert in Prismen, die oft mehrere cm lang werden, schm. bei 115—116° und zeigt einen eigentümlichen, zugleich an Menthol und Kampfer erinnernden Geruch: es ist in W. swl., in Lg. unl., in anderen organischen Solvenzien meist ll.; Alkalicarbonate nehmen es nur schwierig auf, Ätzalkalien bilden mit ihm eine Lsg., aus welcher es durch Ansäuern nicht mehr fällbar ist. Charakteristisch für die Verbb. II. ist ihre auſserordentlich groſse Flüchtigkeit, auch mit Ä.- und CS_2-Dämpfen: die für das Mol.-Gew. u. die Mol.-Refrakt. gefundenen Zahlen (n_D^{15} = 1,4991; spez. Refrakt. der Bzl.-Lsg. 0,3309; $[M]_D$ = 37,4) stimmten auf die Formel $C_8H_{12}O_2$. — Beim Erhitzen mit NH_3 auf 120—130° bildete sich ein geruchloses, gut kristallisierendes und gegen 108° unter Zers. schm. Derivat. — *Dioxim*, $(CH_3)_4C_4(:N\cdot OH)_2$. Blättchen aus verd. A.; F. 281°; unl. in Ä., W., wl. in Bzl., Chlf., ll. in Alkoholen. — *Diphenylhydrason*, $(CH_3)_4C_4(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. Blätter aus A., die sich an der Luft rötlich färben; F. 207 bis 208°; l. in Ä. — *Disemicarbason*, $(CH_3)_4C_4(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Kriställchen aus Eg.; F. 296—297°; swl. — *Oxim des 1,4-Dimethyl-2,5-diketohexamethylens.* Kriställchen aus viel A.; F. 245°. — *Verb.* $C_{14}H_{18}ON_2$ (V.), aus Tetramethyldiketocyklobutan und o-Phenylendiamin in A.; Blättchen aus Essigester; F. 248—249°; verlor selbst bei 150—160° kein W.; unl. in W., Lg.; ll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in Ä., CS_2, Essigester; nicht diazotierbar; beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht ein *Acetylderivat*: Nadeln aus A., F. 150—151°.

Nach Verss. von **L. Erdmann** läſst sich das Tetramethyldiketocyklobutan auch

aus α-Bromisobutyrylbromid darstellen, u. zwar durch Schütteln mit verkupfertem Zink oder (bequemer, da alsdann das lästige Entfernen des $ZnBr_2$ fortfällt) mit mol. Silber; mit Tertiärbasen, z. B. Pyridin u. Triäthylamin reagiert das Säurebromid ebenfalls, doch bereitet die Aufarbeitung des Prod. Schwierigkeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1631—46. 12/5. [7/4.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

William A. Noyes u. **René de M. Taveau**, *Kampfersäure: Einige Derivate der Aminolauronsäure. 15. Mitteilung.* Wird das Nitrosoderivat des Aminolauronsäureanhydrids mit 1,5 Mol. NaOH in 10%ig. wss. Lsg. gekocht, so entstehen aufser den früher beschriebenen, unter anderen Versuchsbedingungen erhaltenen Prodd. (vgl. Amer. Chem. J. **32**. 285; C. **1904**. II. 1221), noch einige andere Verbb. In Prozenten des angewandten Nitrosoderivates wurden erhalten: KW-stoff C_9H_{14} 27,8%; mit Wasserdampf flüchtige Substanzen: Isokampfolakton, $C_9H_{14}O_2$, 21,4%, eine ungesättigte kristallinische S., $C_8H_{13}CO_2H$, 6,6%; fl. SS., hauptsächlich γ-Lauronolsäure (?), 1,4%; nicht mit Wasserdampf flüchtige Substanzen: unreine Oxylauronsäure 1,7% und ein neues Lakton $C_9H_{14}O_2$ 4,0%.

Mit H_2O-Dampf flüchtige Substanzen. *Isokampfolakton* wurde durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt, Kp_{33}. 123,4°, Kp_{20}. 125,6°, F. 32—33°. Es wurde versucht, durch Einw. von CH_3J auf das nach der früher (l. c.) beschriebenen Methode dargestellte Ag-Salz der dem Isokampfolakton entsprechenden Oxysäure den Methylester dieser S. darzustellen. Dabei wurde hauptsächlich das Lakton zurückerhalten, neben einer Verb., die als *Methyläther der dem Isokampfolakton entsprechenden Oxysäure*, $C_8H_{14}(OCH_3)CO_2H$, identifiziert wurde; F. 84°; Kp_{19}. 150 bis 153°. Die B. eines Äthers unter den angewandten Versuchsbedingungen ist sehr auffallend. — Die *kristallinische ungesättigte Säure* $C_8H_{13}CO_2H$ kann nicht, da sie zu leicht l. ist, durch Kristallisation aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln gereinigt werden. Sie wurde aus sehr verd. KOH-Lsg. wiederholt durch H_2SO_4 ausgefällt und sublimiert dann unter 25 mm Druck bei 130—133°. Die aus dem Ca-Salz ausgeschiedene S. hat F. 152—154°. Sie ist in k. konz. K_2CO_3-Lsg. langsam l. und entfärbt in Sodalsg. sofort $KMnO_4$. Ag-Salz, $C_8H_{13}CO_2Ag$. — Ca-Salz, $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca \cdot H_2O$, grofse, verwitternde Kristalle, leichter l. in k., als in h. W.

Nicht mit Wasserdampf flüchtige Substanzen. Das neue *Lakton* $C_9H_{14}O_2$ ist in konz. K_2CO_3-Lsg. unl. u. wird durch Schütteln mit K_2CO_3-Lsg. von beigemengten sauren Substanzen befreit, sublimiert leicht in grofsen Kristallen, Kp_{27}. 126°, F. 164 bis 165°, sll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, entfärbt neutrale $KMnO_4$-Lsg. nicht. Ist rechtsdrehend, 2,0289 g, in absol. A. gel. und auf 20 ccm verd., drehen im 2-Decimeterrohr bei 22,4° 2,82°, $[\alpha]_D = +13{,}87°$. Aus einer Lsg. des Laktons in $Ba(OH)_2$-Lösung wird durch Säure die entsprechende *Oxysäure* $C_8H_{14}(OH)CO_2H$ gefällt. F. 189,5° unter Zers. $AgNO_3$ gibt in einer Lsg. des K-Salzes keinen Nd. Das Ba-Salz, $[C_8H_{14}(OH)CO_2]_2Ba \cdot 4H_2O$, kristallisiert gut. (Amer. Chem. J. **35**. 379—86. Mai. [Jan.] JOHNS HOPKINS Univ. Pharmacological Lab.) ALEXANDER.

L. Mascarelli u. **A. de Vecchi**, *Über einige Doppelsalze, welche die Jododerivate mit Quecksilberchlorid und -bromid bilden.* Diese Arbeit ist bereits nach der Mitteilung von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 199; C. **1905**. II. 893) referiert worden. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 217—30. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. F. Holleman, *Über den Einfluſs von Zusätzen bei der Substitution in aromatischen Kernen.* Bei der quantitativen Best. des Verhältnisses, in dem Isomere

bei der Substitution aromatischer Verbb. entstehen, hat der Vf. auch den Einfluſs von Zusätzen (vergl. HOLDERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1250; C. **1906**. I. 1821) auf dieses näher untersucht. — Der Einfluſs des Wassers bei der Nitrierung kann, da bei diesem Prozeſs W. gebildet wird, durch Vergleich der bei partieller und bei vollständiger Nitrierung gebildeten Prodd. bestimmt werden. Ist in beiden Fällen das Mengenverhältnis der Isomeren gleich, so hat das W. keinen Einfluſs. — *Nitrobenzol* gab bei 30° bei unvollständiger Nitrierung 91,9% *m*-, 8,3% *o*- und 0,6% *p-Dinitrobenzol*, bei vollständiger Nitrierung 90,6% *m*-, 8,1% *o*- und 1% *p-Dinitrobenzol*. — Aus Acetanilid entstand bei der Nitrierung mit verd. S. fast nur *p-Nitroacetanilid*; mit zunehmender Säurekonzentration wurden wachsende Mengen *Dinitroacetanilid* erhalten. Letzteres stammt nicht aus primär gebildetem o-Nitroanilid, da p-Nitroacetanilid in HNO_3 von derselben Konzentration noch gröſsere Mengen Dinitroverb. als Acetanilid gab. — Der Einfluſs der Schwefelsäure auf die Nitrierung wurde an dem Nitrobenzol u. der Benzoesäure untersucht; in beiden Fällen wurde eine erhebliche Verschiebung in den Mengenverhältnissen der Nebenprodd. beobachtet. — *Nitrobenzol*, bei 0° ohne H_2SO_4 nitriert, gab 6,4% *o*-, weniger als 6,3% *p*- u. 93,2% *m-Dinitrobenzol*. 30 g *Nitrobenzol* in 100 ccm kons. H_2SO_4 gaben mit 11 ccm HNO_3 (von 98,58%) bei 0° 4,8% *o*-, 1,7% *p*- und 93,5% *m-Dinitrobenzol*. — Bei der Nitrierung der *Benzoesäure* wurden ohne H_2SO_4 bei 30° 22% *o*-, 76,5% *m*-, 1,2% *Nitrobenzoesäure*, mit H_2SO_4 19,6% *o*-, 75,5% *m*- u. 4,9% *p-Nitrobenzoesäure* erhalten. — In den von HOLDERMANN untersuchten Fällen übten die Zusätze keinen Einfluſs auf das Mengenverhältnis der Isomeren aus. Da seine Bestimmungsmethoden aber nur angenäherte sind, bedürfen seine Resultate noch einer Nachprüfung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1715—16. 12/6. [30/4.] Amsterdam. Org.-Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Hans Euler, *Zur Kenntnis der Pseudosäuren*. HANTZSCH hat die Bezeichnung *Pseudosäuren* von denjenigen Körpern, welche (wie Nitroparaffine) das Phänomen der langsamen Neutralisation durch Alkali zeigen, auch auf eine groſse Anzahl von Verbb. ausgedehnt, welche dieses Phänomen nicht zeigen. Er hat dann folgende weitere Merkmale für die Pseudosäuren aufgestellt: 1. Abnorme Beziehungen zwischen Dissociationskonstante der Wasserstoffverb. und Hydrolyse der Alkalisalze. 2. Abnorme Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens. 3. Ausbleiben oder Verzögerung der Salzbildung mit NH_3. 4. Existenz abnormer Hydrate. 5. Abnorme Leitfähigkeit in wss. und absol.-alkoh. Lsg. 6. B. farbiger Ionen und farbiger fester Alkalisalze aus farblosen Wasserstoffverbb. Für Verbb., welche diese oder einige dieser Merkmale zeigen, nimmt also HANTZSCH ebenso wie für die ersterwähnten Pseudosäuren molekulare Umlagerung bei der Salzbildung an.

Vf. hat die Leitfähigkeit des *Phenylnitramins*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$, bestimmt und fand für K. 10^5: bei 18° 1,7, bei 10° 1,54, bei 1° 1,2. Phenylnitramin ist also bei 18° fast genau so stark wie Essigsäure. Das Alkalisalz des Phenylnitramins ist ebenso unbedeutend hydrolysiert wie dasjenige der Essigsäure; das nach HANTZSCH wichtigste Kriterium der Pseudosäuren, abnorme Beziehungen zwischen Dissociationskonstante der Wasserstoffverb. und Hydrolyse der Alkalisalze, wird also bei Phenylnitramin nicht beobachtet. Der Temperaturkoeffizient der Dissociationskonstante ist allerdings für Phenylnitramin gröſser als für Essigsäure, Benzoesäure etc. Dies gilt aber auch für unzweifelhaft echte Sauerstoffsäuren, wie Salicylsäure, Dichloressigsäure, o-Nitrobenzoesäure. Auch aus der Leitfähigkeit des Phenylnitramins in wss. A. hat Vf. keine Anhaltspunkte für ein anomales Verhalten dieser S. gewinnen können. Endlich zeigte sich bei einer vergleichenden Unters. des Verhaltens von Phenylnitramin und von Benzoesäure gegenüber trockenem, benzolischem Ammoniak keinerlei Unterschied der beiden SS. Vf. kommt daher zu dem Resultat, daſs

physikalisch-chemische Beweise für eine Umlagerung des Phenylnitramins bei der Ionisation, bezw. Salzbildung nicht erbracht sind.

Vf. verglich ferner durch Leitfähigkeitsmessung die Hydrolyse des Anilinsalzes der *Violursäure* mit derjenigen des Anilinacetats. Es ergab sich, daſs die Hydrolyse der Violurate gerade so groſs ist, als man nach der Leitfähigkeit der freien S. erwarten kann, bezw. daſs Hydrolyse des Salzes und Dissociationskonstante bei der Violursäure in derselben Beziehung stehen wie bei der Essigsäure.

Auf Grund seiner Beobachtungen kritisiert Vf. die oben angeführte HANTZSCHsche Charakteristik der Pseudosäuren; in dieser Beziehung sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1607—15. 12/5. [18/4.] Stockholm. Hochschule.) PRAGER.

J. J. Blanksma, *Nitrierung des symmetrischen Nitro-m-xylols*. Vf. hat gefunden, daſs das *symm. Nitro-m-xylol* bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,52) das *4,5-Dinitro-m-xylol* liefert u. bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 in der Hauptsache das bei 125° schm. *4,5,6-Trinitro-1,3-xylol* und daneben weniger von dem bei 90° schm. *2,5,6-Trinitro-1,3-xylol*. Symm. Dinitrotoluol läſst sich mit HNO_3 (D. 1,52) u. H_2SO_4 nicht weiter nitrieren, dagegen liefert das 3-Brom-5-nitrotoluol mit HNO_3 und H_2SO_4 behandelt ein Gemisch von 3 Trinitrobromtoluolen, deren Trennung aber noch Schwierigkeiten macht.

Nitro-m-xylol. Darst. ausgehend von 10 g Acetxylidid 1,3,4, die man in ein eiskaltes Gemisch von 12 ccm HNO_3 (D. 1,52) und 2 ccm HNO_3 (D. 1,44) einführt. Nach 10 Min. gieſst man auf Eis u. gewinnt, aus A. umkristallisiert, das bei 180° schm., gelbgefärbte *Nitroacetxylidid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$ 1,3,5,4, das sich durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad mit 10 ccm H_2SO_4 in das bei 76° schm. *Nitroxylidin* überführen läſst. Der F. des hieraus dargestellten *Nitro-m-xylols* liegt bei 74°. Ausbeute 2 g. Die nachfolgenden Rkk. dienten in erster Linie zur Aufklärung der Konstitution obengenannter Trinitroxylole. Das bei der Nitrierung des Nitro-m-xylols hauptsächlich gebildete *Trinitro-m-xylol*, F. 125°, liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit Methylamin in alkoh. Lsg. gelbe Kristalle des *4,6-Dinitro-5-methylamino-m-xylols*, F. 85°, dieses mit HNO_3 (D. 1,52) behandelt. *Trinitroxylylmethylnitramin*, F. 181°, mit Brom aber in essigsaurer Lsg. *5-Methylamino-2-brom-4,6-dinitroxylol*, $C_9H_{10}O_4N_3Br$, lange, gelbrote Nädelchen, F. 146°. Die Bromverb. in HNO_3 (D. 1,52) gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt und tropfenweise mit W. versetzt, liefert farblose Kristalle von *2-Brom-4,6-dinitro-m-xylylmethylnitramin*, F. 103°. Dieselbe Verb. entsteht aus *m-Xylidin vic.*, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)$ 1,3,2, das man zunächst nach NÖLTING, BRAUN und THESMAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2262; C. **1901**. II. 467) in *5-Brom-2-amino-m-xylol* überführt. 4 g dieses Bromaminoxylols werden in HBr-Lsg. mit 1,4 g $NaNO_2$ diazotiert in eine sd. Lsg. von 3 g Cu-Bromid in 15 ccm HBr (D. 1,49) gebracht u. eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Abgekühlt u. in W. gegossen, scheidet die Reaktionsmasse ein alsbald erstarrendes Öl ab, *2,5-Dibrom-m-xylol*, $C_8H_8Br_2$, farblose Kristalle, F. 28°. Die Dibromverb. liefert mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 leicht *2,5-Dibrom-4,6-dinitro-m-xylol*, $C_8H_6O_4N_2Br_2$, farblose Kristalle, F. 196°, wl. in A., dieses aber mit Methylamin in alkoh. Lsg. bei 170° im Rohr *5-Methylamin-2-brom-4,6-dinitro-m-xylol*, $C_9H_{10}O_4N_3Br$, rotgelbe Kristalle, F. 146°, aus dem dann mit HNO_3 das bei 103° schm. 2-Brom-4,6-dinitro-5-methylnitramino-m-xylol entsteht.

Trinitro-m-xylol, F. 90°, liefert mit Methylamin in alkoh. Lsg. *5-Methylamino-2,6-dinitro-m-xylol*, gelbrote Kristalle, F. 127°, dieses mit Br in essigsaurer Lsg. *5-Methylamino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, F. 175°, dieses wieder mit HNO_3 (D. 1,52) *5-Methylnitramino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, F. 152°. — *5-Methyl-2,6-dinitro-m-xylol* mit HNO_3 (D. 1,52) behandelt, gibt *5-Methylnitramino-2,4,6-trinitro-m-xylol*, F. 181°.

5-Nitro-4-amino-m-xylol wird durch Behandlung mit $NaNO_2$ in HBr-Lsg. und $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Cu-Bromidlsg. in *4-Brom-5-nitro-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 56°, übergeführt, dieses mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 in *4-Brom-2,5,6-trinitro-m-xylol*, $C_8H_6O_6N_3Br$, F. 183°, wl. in A., dieses wiederum mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad in *5-Methylamino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, gelbe Kristalle, F. 175°, und dieses dann mit HNO_3 (D. 1,52) in *5-Methylnitramino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, F. 152°.

3,3 g *5-Brom-4-amino-m-xylol* löst man in 6 ccm 45%ig. HBr, fügt W. bis zur B. einer kristallinen M. hinzu, kühlt ab, versetzt mit 1,5 g $NaNO_2$, gibt die Lsg. zu einer sd. Lsg. von 1,5 g Cu-Bromid in 10 ccm HBr (D. 1,49), erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbad, kühlt ab u. verd. mit W. Das gebildete *4,5-Dibrom-m-xylol*, sd. bei 256°, schm. bei 11°. Mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 erhält man leicht *4,5-Dibrom-2,6-dinitro-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 193°, aus diesem mit Methylamin in alkoh. Lsg. in 2 Stdn. bei 170° *5-Methylamino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, gelbe Kristalle, F. 176°, und daraus wieder mit HNO_3 (D. 1,52) *5-Methylnitramino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, $C_9H_9O_6N_3Br$, F. 152°.

Das 4,5,6-Trinitro-1,3-xylol 2 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr mit alkoh. Ammoniak auf 110° erhitzt, liefert *symm. 4,6-Dinitroxylidin*, gelbe Kristalle, F. 101°, dieses in essigsaurer Lsg. mit dem berechneten Br das *symm. 2-Brom-4,6-dinitro-m-xylidin*, $C_8H_8O_4N_3Br$, gelbe Kristalle, F. 183°, dieselbe Verb., die bei 2-stdg. Erhitzen von *2,5-Dibrom-4,6-dinitro-m-xylol* mit NH_3 auf 150° entsteht. Das 2,5,6-Trinitro-m-xylol liefert ganz entsprechend das bei 94° schm. *symm. 2,6-Dinitroxylidin*, das mit Br zu *symm. 4-Brom-2,6-dinitro-m-xylidin*, F. 186°, wird, eine Verb., die man auch aus *4-Brom-2,5,6-trinitro-m-xylol* oder *4,5-Dibrom-2,6-dinitro-m-xylol* beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Rohr erhält. Bei der Rk. der beiden letzten Körper zeigt sich wieder, daß eine NO_2-Gruppe in o- u. p-Stellung zu zwei anderen leichter durch eine andere Gruppe ersetzt wird als ein Br-Atom.

Die Trinitro-m-xylole schm. um so höher, je symmetrischer die NO_2-Gruppen stehen. Den FF. entspricht auch der Gang der Löslichkeit in C_2H_5OH. 100 ccm A. lösen bei 20° 0,039 g der Verb. F. 182°, 1,205 g der Verb. F. 125° und 1,980 g der Verb. F. 90°. Ähnliche Unterschiede zeigt die Löslichkeit der 3 Verbb. im HNO_3-H_2SO_4-Gemisch. Verb. F. 182° darin swl., Verb. F. 125° in der Wärme gelöst, scheidet sich beim Abkühlen wieder daraus ab, Verb. F. 90° bleibt auch beim Abkühlen in Lsg.

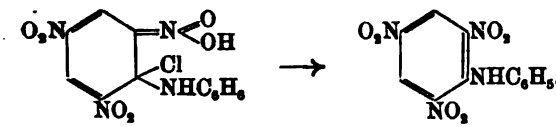
Das *4,5,6-Trinitro-m-xylol* wird auch bei 10 Min. langem Erhitzen von *4-Jod-5-nitro-m-xylol mit* HNO_3-H_2SO_4 erhalten; dieses aber gewinnt man aus *5-Nitro-m-xylidin* durch Diazotieren in salzsaurer Lsg. und Erhitzen mit KJ-Lsg. in gelben Kristallen, F. 105°. Ebenso liefert 6-Nitro-m-xylidin *4-Jod-6-nitro-m-xylol*, hellgelbe Kristalle, F. 86°, und dieses wieder *2,4,6-Trinitro-m-xylol*, F. 182°. Das *4-Chlor-5-nitro-m-xylol*, $C_8H_8O_2NCl$, dagegen, nach SANDMEYER aus 5-Nitro-m-xylidin in farblosen, bei 51° schm. Kristallen erhalten, liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit HNO_3-H_2SO_4 auf dem Wasserbad *4-Chlor-2,5,6-trinitro-m-xylol*, $C_8H_6O_6N_3Cl$, F. 165°, das mit alkoh. NH_3 in 2 Stunden auf dem Wasserbad in *4-Chlor-2,6-dinitro-m-xylidin*, $C_8H_8O_4N_3Cl$, gelbe Kristalle, F. 186°, übergeht, mit Methylamin aber *5-Chlor-2,6-dinitro-4-methylamino-m-xylol*, lange, gelbe Nädelchen, F. 157°, bildet. Daraus wieder entsteht mit HNO_3 (D. 1,52) *5-Chlor-2,6-dinitro-4-methylnitramino-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 102°.

Aus *symm. Nitro-m-xylol* entsteht mit HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur *4,5-Dinitro-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 132°, daraus mit HNO_3-H_2SO_4 das *4,5,6-Trinitro-m-xylol*, F. 125°. *4,5-Dinitro-m-xylol* wird auch aus *Nitroacetxylidid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(NHCOCH_3)$ 1,3,5,4, erhalten, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur durch HNO_3-H_2SO_4 in *5,6-Dinitro-4-acetamino-m-xylol*, $C_{10}H_{11}O_5N_3$, gelbe

Kristalle, F. 217°, verwandelt, 5 g hiervon 4 Stdn. auf dem Wasserbad mit 8 ccm H_2SO_4 erhitzt u. in *5,6-Dinitro-4-amino-m-xylol*, $C_8H_9O_4N_3$, gelbe Kristalle, F. 120°, überführt und schließlich die NH_2-Gruppe durch Behandeln mit HNO_2 in alkoh. Lsg. eliminiert. Das *5,6-Dinitro-m-xylol* liefert mit alkoh NH_3 bei 180° in 3 Stdn. *5-Nitro-m-xylidin*, F. 76°.

Die Überführung von *4,5,6-Trinitro-m-xylol* in Tetranitro-m-xylol gelang nicht. Vielmehr wurde beim Erhitzen der Trinitroverb. mit HNO_3-H_2SO_4 auf 150° nur eine sehr kleine Menge farbloser, *bei 190° schm. Kristalle* erhalten, deren saure Rk. auf die Ggw. einer COOH-Gruppe hinwies. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 165—82. Mai. [Jan.] Amsterdam.) LEIMBACH.

John Joseph Sudborough und **Norman Picton**, *Einfluß von Substituenten im Trinitrobenzolmolekül auf die Bildung von Additionsprodukten mit Arylaminen. s-Trinitrobenzol* und verschiedene andere Trinitroderivate bilden leicht Additionsverbb. mit α- u. β-Naphtylaminen u. anderen Arylaminen. Diese B. von Additionsprodd. wird vollständig verhindert durch Einführung von 3 Methylgruppen oder 2 Methoxylgruppen oder 3 Bromatomen in das Trinitrobenzolmolekül. s-Trichlortrinitrobenzol besitzt dagegen noch die Fähigkeit, sich mit α-Naphtylamin zu verbinden. Die aus den Naphtylaminen mit den Chlorderivaten des Di- u. Trinitrobenzols erhaltenen Additionsprodd. verlieren leicht Chlorwasserstoff u. liefern Kondensationsprodd. vom Typus des *Pikryl-β-naphtylamins*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Die meisten dieser Verbb. existieren in 2 verschiedenen Modifikationen, einer schwefelgelben u. einer glänzend roten. Diese können leicht ineinander umgewandelt werden. Sie bilden Monokaliumsalze, die leicht durch W. hydrolysiert werden, bilden aber keine Acetylverbb. Einige von ihnen bilden äußerst unbeständige Additionsverbb. mit Arylaminen. Es gelang nicht, eine Arylaminogruppe durch eine andere zu ersetzen. Alle angeführten Eigenschaften der Additionsprodd. erklären sich am besten, wenn man für dieselben eine chinoide Struktur annimmt. Die erwähnte Halogenwasserstoffabspaltung aus den Additionsprodd. des Pikrylchlorids und ähnlicher Halogennitroverbb. erklärt sich dann folgendermaßen:



Aus *s-Trinitroxylol* und *s-Trinitromesitylen* konnten keine Additionsverbb. mit Arylaminen isoliert werden. *Pikrylchlorid* liefert mit α-Naphtylamin das schon bekannte unbeständige Additionsprod., das aus A. in braunen Nadeln kristallisiert, bei 110,5—111,5° schm. und leicht HCl verliert unter B. von *Pikryl-α-naphtylamin*. Aus Pikrylchlorid u. β-Naphtylamin konnte kein Additionsprod., sondern nur *Pikryl-β-naphtylamin* erhalten werden. Pikrylchlorid u. Äthyl-α-naphtylamin liefern in äth. Lsg. eine *Additionsverb.*, $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Braune Nadeln vom F. 85°; ll. in Ä. und Bzl.; wl. in k. A. Ziemlich beständig. Die *Additionsverb.* $C_6H_2Cl(NO_2)_3, C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$ aus Pikrylchlorid und Diäthyl-β-naphtylamin kristallisiert aus A. in dunkelpurpurroten Nadeln vom F. 77°; ll. in Bzl. Die rote Farbe der Lsg. verschwindet beim Verdünnen. *Verbindung* $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, $C_{10}H_7N(CH_3)_2$ aus Pikrylchlorid und Dimethyl-α-naphtylamin kristallisiert in roten Nadeln vom F. 42°. — *α-Naphtylamin-4,6-dichlor-1,3-dinitrobenzol*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$, $C_{10}H_7NH_2$. Aus den Komponenten in alkoh.-äth. Lsg. Rotbraune Nadeln aus A. F. 95°; ll. in Ä. und Bzl. Liefert beim Kochen in alkoh. Lsg. unter Abspaltung von HCl *4,6-Di-α-naphtylamino-1,3-dinitrobenzol*. Gelbe Verb. von hohem F. — *4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol-β-naphtylamin*, $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2$. Aus den Komponenten in A. Braunrote Nadeln. F. 67—68°. Spaltet sehr leicht

HCl ab. — *4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzoldiäthyl-β-naphtylamin.* Entsteht analog. Fast schwarze Kristalle; unl. in k. A. — *2,4-Dichlor-1,3,5-trinitrobenzol* wurde hergestellt durch Kochen von 4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol mit einem Gemisch von rauchender HNO_3 u. rauchender H_2SO_4. Kristalle aus A. F. 128°. — *Dichlortrinitrobenzol-α-naphtylamin*, $C_{16}H_{10}O_6N_4Cl_2$. Aus den Komponenten in Ä. + A. Hellbraunrote Nadeln. F. 126—127°; ll. in Ä. und Bzl. — *2,4-Dichlor-1,3-5-trinitrobenzoldiäthyl-β-naphtylamin*, $C_6HCl_2(NO_2)_3$, $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$. Blauschwarze Nadeln aus A. + Ä. F. 72°; ll. in Bzl. und Ä.; unl. in k. A. Spaltet beim Erwärmen mit A. leicht HCl ab. — *s-Trinitrotrichlorbenzol-α-naphtylamin*, $2C_6Cl_3(NO_2)_3$, $C_{10}H_7NH_2$. Aus den Komponenten in Bzl. Dunkelbraune Platten aus Bzl. oder Ä. F. 149—150°; ll. in Bzl. u. Ä. — *Methylpikratäthyl-α-naphtylamin*, $2C_6H_2(NO_2)_3OCH_3$, $C_{10}H_7 \cdot NHC_2H_5$. Dunkelrote Nadeln aus A. F. 86°; ll. in Bzl. u. Ä. — *Trinitroresorcindimethyläther* wird gut erhalten, wenn man ein Gemisch von Resorcindimethyläther und dem gleichen Vol. konz. HNO_3 in H_2SO_4 unter Kühlung einträgt. Liefert keine isolierbaren Additionsverbb.

Kondensationsprodd. vom Typus des Pikrylanilins. *Pikrylanilin*, $C_6H_2(NO_2)_3NHC_6H_5$, liefert ein Kaliumsalz, $C_{12}H_7O_6N_4K$. Schwarze, metallglänzende Nadeln. Zers. sich an der Luft. — *Additionsverb.*, $C_6H_2(NO_2)_3NHC_6H_5$, $C_{10}H_7NH_2$, aus Pikrylanilin und α-Naphtylamin. Braunrote Kristalle. Wird von A. und Ä. zers. — *Pikrylmethylanilin* hat den F. 128—129° (nicht 108—110° wie früher angegeben). Liefert ebenso wie *Pikryläthylanilin* kein K-Salz. — *Pikryl-α-naphtylamin*, F. 197—198°. — K-Salz, $C_{16}H_9O_6N_4K$. Ähnelt dem Salz des Pikrylanilins. — *Verb.* $C_6H_2(NO_2)_3NHC_{10}H_7$, $C_6H_5 \cdot NH_2$. Aus Pikryl-α-naphtylamin und Anilin. Rote M. F. ca. 122—123°. — *Pikryl-β-naphtylamin.* Rote Kristalle. F. 231,5°. — K-Salz, $C_{16}H_9O_6N_4K$. Gibt mit HCl das gelbe Kondensationsprodukt. Liefert mit Anilin ein zersetzliches Additionsprodukt vom F. 174°. — *Pikrylmethyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Pikrylchlorid mit Methyl-α-naphtylamin. Schwarze Platten aus Eg. F. 245°; wl. in h. A. Liefert kein K-Salz. — *Di-α-naphtylaminodinitrobenzol*, $C_6H_2(NO_2)_2(NHC_{10}H_7)_2$. Aus 4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol u. α-Naphtylamin beim Kochen in alkoh. Lsg. Schwefelgelbes Pulver. Geht beim Umkristallisieren aus Bzl. in die rote Modifikation über u. entsteht aus letzterer wieder durch Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit A. F. 202—203°. Auch das analoge Kondensationsprod. von Dichlordinitrobenzol und β-Naphtylamin scheint in einer orangeroten und einer gelben Modifikation zu existieren. Die rote Verb. entsteht beim Kristallisieren aus Eg. oder Bzl. + A. und geht bei 180° in die gelbe Form über. F. 183°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 84—85. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 583—95. April. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) POSNER.

Charles Loring Jackson und **Latham Clarke**, *Additive Verbindungen von Arylaminen mit aromatischen Nitroverbindungen.* Die Vff. haben außer den schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 176; C. **1904**. I. 653) beschriebenen Additionsverbb. auch die folgenden dargestellt, jetzt aber diese Arbeit mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von SUDBOROUGH (J. Chem. Soc. London **83**. 1334; C. **1904**. I. 99) unterbrochen. *4,6-Dibrom-1,2-dinitrobenzoldimethylanilin*, $2C_6H_2Br_2(NO_2)_2$, $C_6H_5N(CH_3)_2$. Rote Prismen, F. 50°. Sehr unbeständig. — *4-Chlor-1,3,5-tribrom-2,6-dinitrobenzoldimethylanilin*, $C_6ClBr_3(NO_2)_2$, $2C_6H_5N(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln, F. 105°. Verschiedene andere Nitroverbb. geben rote Färbung mit Dimethylanilin, ohne aber kristallinische Verbb. zu liefern. — *s-Trichlornitrobenzolmethylanilin.* Rote Platten, F. 78°. Unbeständig. — *Trinitrotoluol-p-toluidin*, $C_{14}H_{14}O_6N_4$. Dunkelrote Nadeln, F. ca. 68°. — *s-Trichlortrinitrobenzolpyridin*, $C_6Cl_3(NO_2)_3$, C_5H_5N. Rote Kristalle. Sehr unbeständig. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 83—84. 22/3.) POSNER.

A. Mulder, *Synthese einiger alkylierter Derivate des 2,4-Dinitranilins und der beiden Isopropyl-2,4,6-trinitraniline.* Die Methode von CLEMM (J. f. pr. Chem. [1] 108. 320 und [2] 1. 170; C. 70. 442), nach der man zu einer siedenden Lsg. eines Moleküls 2,4-Dinitrobrombenzol 2 Mol. Amine gibt, liefert ohne Schwierigkeiten Methylpropyl- u. Äthylpropyl-, Methylbenzyl- u. Äthylbenzyl-, Benzyl-, Dibenzyl-, Äthylphenyl u. ähnliche Derivate, versagt aber mit Diisopropyl- u. Äthylisopropylamin, ohne Zweifel infolge des Einflusses des sekundären C-Atoms und seiner Nähe am Stickstoff. Bemerkenswert ist, daſs das primäre Isopropylamin mit 2,4-Dinitrobrombenzol ohne Schwierigkeit Isopropyl-2,4-dinitranilin liefert, und auch, daſs 2,4,6-Trinitrochlorbenzol von dem Diisopropylamin nur wie von Alkali beeinfluſst wird u. Pikrinsäureäthyläther bildet, während es mit Äthylisopropylamin in n. Rk. zum Teil 2,4,6-Trinitroäthylisopropylanilin liefert.

Methylpropyl-2,4-dinitranilin, $C_{10}H_{13}O_4N_3$. Hellgelbe Prismen, F. 71—72°, ll. in w. A. und Aceton, wl. in k. A. — *Äthylpropyl-2,4-dinitranilin*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$. Gelbe Prismen, F. 54—55°. — *Methylbensyl-2,4-dinitranilin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$. Aus A. gelbe Blättchen, F. 143—144°, ll. in w. A., w. Essigsäure, Benzin u. Aceton, weniger l. in Chlf. u. Ä. — *Äthylbensyl-2,4-dinitranilin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$. Aus Ä. groſse, durchscheinende, gelbe Kristalle, F. 72—73°, wl. in w. CH_3OH, identisch mit dem dinitrierten Anilin von SCHULTZ, ROHDE u. BOSCH (LIEBIGs Ann. 334. 256; C. 1904. II. 900). — *Bensyl-2,4-dinitranilin*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$. Aus einer Mischung von A. und Aceton gelbe Prismen, F. 115—116°, ll. in Aceton, Äthylacetat, Benzin, Ä., w. Methyl- u. Äthylalkohol und w. Essigsäure, unl. in PAe. — *Dibensyl-2,4-dinitranilin*, F. 104—105°. — *Äthylphenyl-2,4-dinitranilin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, aus Aceton sehr groſse, rote Kristalle, F. 95°. — *Bensylphenyl-2,4-dinitranilin*, $C_{19}H_{15}O_4N_3$. B. 1. sehr langsam nach der CLEMMschen Methode, 2. besser durch 6-stünd. Sieden am Rückfluſskühler von gleichen Molekülen Bromdinitrobenzol, Benzylanilin und Na-Acetat mit wenig A. oder durch 7-stünd. Erhitzen der Mischung in geschlossener Flasche auf dem Wasserbad. Kleine rote Kristalle, F. 168°, swl. in w. A., ll. in w. Aceton. — *Propylphenyl-2,4-dinitranilin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$. B. durch 23-stünd. Erhitzen von gleichen Molekülen Bromdinitrobenzol, Propylanilin u. Na-Acetat unter Druck auf 100°. Schmutzigbraune Tafeln oder Nädelchen mit grünem Widerschein, F. 73—74°, ll. in Aceton, Benzin, Essigsäure, w. Methyl- und Äthylalkohol u. Chlf., wl. in Ä. — Bei der Rk. des Diisopropylamins mit 2,4-Dinitrobrombenzol in alkoh. Lsg. wurden folgende 4 bromfreie Verbb. erhalten: a) lange, flache, gelbe Nädelchen, F. 81°; b) orangefarbene Prismen, F. 106—107°, mit 14,65 N (Diisopropyl-2,4-dinitranilin verlangte 15,75 N); c) orangefarbene Prismen wie b), aber F. 89 bis 90°, mit 14,77 N; d) gelbe Blättchen, F. 123°. — *Äthylisopropyl-2,4,6-trinitranilin*, $C_{11}H_{14}O_6N_4$. B. bei kurzem Erwärmen von 3 g Pikrylchlorid, mit dem Amin. Ausbeute 2 g. Aus w. A. oder einem Gemisch w. A. und Essigsäure nebeneinander rote Nädelchen und gelbe Blättchen. Die roten Nadeln gehen bei ca. 90° in die gelben Blättchen über, F. 108—109°. — Mit 2,4-Dinitrobrombenzol reagierte Äthylisopropylamin sehr langsam unter B. eines in konz. HCl fast unl., nicht definierbaren Öles. — *Isopropyl-2,4-dinitranilin*, $C_9H_{11}O_4N_3$, aus Aceton groſse, flache, gelbe Nädelchen, aus w. A. zierliche Blättchen, F. 94—95°. Liefert beim Kochen mit HNO_3 (D. 1,52) *Isopropyl-2,4,6-trinitrophenylnitramin*, $C_9H_9O_8N_5$, aus sd. A. groſse, weiſsgelbe Nädelchen, F. 107°. — *Isopropyl-2,4,6-trinitranilin*, $C_9H_{10}O_6N_4$, gelbe Nädelchen, F. 106—107°, ll. in w. A., Essigsäure und Aceton, wl. in k. A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 108—16. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

A. Mulder, *Oxydation der 2,4-Dinitraniline mit Chromsäureanhydrid.* VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas 8. 249; C. 89. II. 132) hat festgestellt, daſs bei der Oxydation von Dialkyl-2,4-dinitranilin mit CrO_3 in essigsaurer Lsg.

die Alkylgruppen der Reihe nach durch H-Atome ersetzt werden, und hat die B. eines Zwischenprod. wie $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5)(CHOH \cdot CH_3)$ zur Erklärung herangezogen. Vf. sucht weiteres Material für das Studium der Beziehungen zwischen Oxydierbarkeit und Zus. einer Gruppe zu erbringen. — 4 g *Äthylpropyl-2,4-dinitranilin* mit 4 g CrO_3 oxydiert, liefert in gleichen Anteilen Kristalle von *Äthyl-2,4-dinitranilin* und *Propyl-2,4-dinitranilin*. — *Methyläthyl-2,4-dinitranilin* liefert als Hauptprodukt *Methyl-2,4-dinitranilin*, in geringer Menge *Äthyl-2,4-dinitranilin*. — Aus 3 g *Methylpropyl-2,4-dinitranilin* erhält Vf. 0,8 g *Methyl-2,4-dinitranilin* und im übrigen ein bei ca. 80° schm., unbestimmtes Prod., aus 3,3 g *Methylbenzyl-2,4-dinitranilin* mit 4,6 g CrO_3 0,9 g *Methyl-2,4-dinitranilin* u. weniger als 0,2 g *Benzyl-2,4-dinitranilin*. — *Äthylbenzyl-2,4-dinitranilin* ist leicht oxydierbar und liefert die erwarteten Monoalkyl-2,4-dinitraniline. — Aus *Dibenzyl-2,4-dinitranilin* erhielt Vf. bis 45% *Monobenzyldinitranilin*, F. 115—116°, und nur wenig des bei 172° schm. *2,4-Dinitranilins*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 117—20. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

A. Mulder, *Darstellung einiger Hexanitrodiphenylamine. Methylhexanitrodiphenylamin*, $C_{13}H_7O_{12}N_7$. B. durch allmähliches Einführen von 10 g Methylphenyl-2,4-dinitranilin in 160 ccm HNO_3 (D. 1,49) u. 15 Minuten langes Erhitzen bis zum Sieden. Ausbeute 50% der Theorie. Aus Essigsäure kleine, gelbe Blättchen, F. 236—237°, unl. in W., swl. in Ä. und w. A., ll. in Aceton. Beim Kochen mit Alkali wird Methylamin abgespalten. — *Äthylhexanitrodiphenylamin*, $C_{14}H_9O_{12}N_7$. B. wie bei der Methylverb. Ausbeute 31% der Theorie. Kleine, weiße Nadeln, an der Luft rasch braun werdend, F. 198—200°, swl. in k. Essigsäure, w. A., CH_3OH und C_2H_5OH, Bzl. und PAe., wl. in Chlf., l. in w. Essigsäure, ll. in Aceton und Äthylacetat. Mit Alkali wird Äthylamin abgespalten, schon kleine Mengen Alkali geben sehr intensive Rotfärbung. Mit CrO_3 in essigsaurer Lsg. zeigt es sich nur schwer oxydierbar. — *Propylhexanitrodiphenylamin*, $C_{15}H_{11}O_{12}N_7$. B. wie bei der entsprechenden Methylverb. Ausbeute 53% der Theorie. Kleine, hellgelbe Nädelchen, F. 136—137°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 121—23. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

John Hawthorne, *Konstitution und Eigenschaften der Acylthiocyanate*. Es ist früher gezeigt worden (DIXON u. HAWTHORNE, J. Chem. Soc. London **87**. 468; C. **1905**. I. 1464. 1594), daß bei der Rk. zwischen *Acetyl„thiocyanat*" und Anilin zwei Umsetzungen gleichzeitig vor sich gehen: 1. Doppelte Zers., indem der Schwefel als Thiocyansäure erscheint:

$$AcSCN + C_6H_5NH_2 = HSCN + AcNHC_6H_5,$$

2. Addition, bei der der Schwefel Thiocarbimidfunktion zeigt:

$$AcNCS + C_6H_5NH_2 = AcNH \cdot CS \cdot NHC_6H_5.$$

Bei niederer Temperatur herrscht erstere, bei höherer Temperatur letztere Rk. vor. Es zeigt sich nun, daß außer der Temperatur noch zwei andere Faktoren von Einfluß auf den Gang der Rk. sind, nämlich die Natur der reagierenden Base und die Natur des Acylradikals im Thiocyanat. Da sich bei allen diesen Rkk. das „Thiocyanat" wie ein Gemisch von Thiocyanat und Thiocarbimid verhält, u. zwar in Verhältnissen, die von der Temperatur abhängen, wurde eine Reihe von Bestst. der Molekularrefraktion mit der reinen Substanz ausgeführt. Innerhalb der untersuchten Temperaturen war dieser Wert praktisch konstant (im Mittel 45,9), wie er von der Formel $M = \frac{(\mu-1)m}{d}$ abgeleitet wird, und zwar nicht mit der Formel

Ac·S·C : N, sondern mit der Formel Ac·N : C : S übereinstimmend. Zum Vergleich wurde das molekulare Brechungsvermögen von *Benzylthiocarbimid* bestimmt (M_D = 80,14, D^{15}_4. 1,1246) und für *Methylthiocyanat*, *Äthylthiocyanat* u. *Äthylthiocarbimid* nachgewiesen, daſs das molekulare Brechungsvermögen von der Temperatur fast unabhängig ist.

Es wurde die Rk. zwischen Acetylthiocyanat und o-Toluidin und zwischen Propionylthiocyanat, sowie Stearylthiocyanat und Anilin untersucht. Die quantitativen Resultate sind im Original in Kurven wiedergegeben. Neu dargestellt wurde *Stearylphenylthiocarbamid*, $C_{25}H_{43}ON_2S$. 7,5 g Stearylchlorid wurden mit trockenem Bleithiocyanat und Toluol erhitzt. Die sd. klare Toluollsg. wurde mit 2,9 g Anilin versetzt. Lange, weiſse Nadeln aus A., F. 63—64°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. und h. A. Wird von Silbernitrat schnell, von Bleitartrat langsam entschwefelt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 86—87. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 556—67. April. Cork. Queens College. Chem. Department.) POSNER.

G. Schroeter, *Über Acylierung von Anilinsulfosäuren*. Da die technischen Farbstoffe gröſstenteils Sulfosäuren oder Carbonsäuren sind, die Faserstoffe aber Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten, so schien bei Verwendung von geeigneten Farbstoffderivaten (Chloriden) ihre direkte Fixierung auf der Faser (Baumwolle) unter Ester- oder Amidbildung zwischen Farbstoff und Faser nicht ausgeschlossen. Die Ausführung dieses Gedankens scheiterte an der Unmöglichkeit, die Chloride aus den in Betracht kommenden Farbstoffen u. PCl_5 darzustellen. — Für die Darst. von Azofarbstoffen auf der Faser erwies sich die Erwägung als erfolgreich, zunächst die saure Komponente des Farbstoffes auf Baumwolle esterartig zu fixieren und die so vorbehandelte Faser mit Diazolsgg. zu kombinieren. — Verss. in dieser Richtung veranlaſsten den Vf., die Sulfosäuren acylierter aromatischer Amine u. ihre Chloride gemeinsam mit **Rösing** zu studieren.

Darstellungsvorschriften für die *Acetsulfanilsäure*, $CH_3·CO·NH^4·C_6H_4·(SO_3H)^1$, sind von NIETZKI und BENKISER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 707) und von JUNGHAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1366; C. **1900**. I. 1276), sowie in einer Patentschrift von HOFMANN-LA ROCHE & Co. (mitgeteilt in FRIEDLÄNDERs Fortschritte der Teerfarbenindustrie **4**. 1152) angegeben worden; die nach diesen Verff. erhaltene S. war aber gar nicht oder nur in nicht ganz reinem Zustande analysiert worden. Durch Mischen von gleichen Teilen trocknen Na-Sulfanilats und Acetanhydrids, Waschen des Reaktionsprod. mit Ä., Trocknen über Natronkalk im Vakuum und 10-stdg. Erhitzen im trocknen Luftstrom auf 150—160° ist es dem Vf. gelungen, das Na-Salz der S. analysenrein zu erhalten. Die aus der konz., wss. Lsg. des Salzes durch konz. HCl gewonnene *Acetsulfanilsäure*, $C_8H_9O_4NS + 2H_2O$, bildete feine Nädelchen, war in W. und A. sll. und wurde aus der wss. Lsg. durch konz. HCl gefällt. Sie ist in verd., wss. Lsg. in der Kälte beständig und wird beim Kochen nur langsam hydrolysiert. Die Verseifung verläuft schneller in konz., wss. Lsg., sowie in absol. alkoh. Lsg. — $Na·C_8H_8O_4NS$. In W. ll., in A. wl., in Ä. unl. — Das *Chlorid*, $C_8H_8ON·SO_2Cl$, aus dem Na-Salz u. PCl_5 dargestellt, kristallisierte aus Bzl. in Nädelchen vom F. 149°; ll. in Ä., Essigester u. A.; wird aus der alkoh. Lsg. durch W. unverändert gefällt. — Mit Na-Alkoholat gab das Chlorid in alkoh. Lsg. den *Äthylester*, $C_8H_8ON·SO_2C_2H_5$; Nädelchen aus Bzl.; F. 115°. — Aus Phenetidin und dem Chlorid in A. entstand das *Phenetidid*, $C_8H_8ON·SO_2·NH·C_6H_4·O·C_2H_5$; Blättchen aus wss. Aceton, F. 204°.

Das aus trocknem Na-Naphtionat und Essigsäureanhydrid gewonnene Na-Salz gab in konz., wss. Lsg. mit konz. HCl die *Acetnaphtionsäure*, $CH_3CO·NH^4·C_{10}H_6·SO_3H^1$, in Nädelchen, die in W. und A. ll., in Ä. unl. u. in konz. HCl wl. waren. Sie wird beim Kochen mit W. verseift; die aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällte

S. scheint $^1/_2$ Mol. W. zu enthalten. — $Na \cdot C_{12}H_{10}O_4NS$. Pulver, all. in W., wl. oder unl. in A. u. Ä. — *Chlorid*, $C_{12}H_{10}ON \cdot SO_2Cl$, wie oben gewonnen; Kristalle aus Essigester, verkohlt, ohne zu schm. — *Ester*, $C_{12}H_{10}ON \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln aus Bzl., F. 148°. — *Anilid*, $C_{12}H_{10}ON \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blättchen aus A., F. 231°. — Bei 1-stdg. Erhitzen des trocknen 1,5-aminonaphtalinsulfosauren Na mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade wurde das *Na-Salz der 1,5-Acetaminonaphtalinsulfosäure*, $C_{12}H_{10}O_4NSNa$, erhalten; dieses wurde in der oben beschriebenen Weise in das *1,5-Acetaminonaphtoesäurechlorid*, $C_{10}H_{10}O_3NSCl$, übergeführt.

Das aus 20 g sulfanilsaurem Na in W., 28 g Benzoylchlorid und NaOH erhaltene *Na-Salz der Benzoylsulfanilsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$, kristallisierte aus W. in Nadeln. Es gab mit PCl_5 das *Chlorid* $C_{13}H_{10}ON \cdot SO_2Cl$; gelbe Nädelchen aus Bzl., F. 176°. — Durch Erhitzen von Naphtionat u. Benzoesäureanhydrid wurde das *Benzoylnaphtionat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH^4 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3Na^1$, erhalten. — Das *Na-Salz der Benzolsulfonsulfanilsäure*, $C_{12}H_{10}O_5NS_2Na$, wurde aus 10 g sulfanilsaurem Na in W., 16 g Benzolsulfochlorid und NaOH als weifses Magma gewonnen und aus A. umkristallisiert. Seine konz., wss. Lsg. gab mit konz. H_2SO_4 die freie *Säure*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$; Kristalle, F. 78°, ll. in W. — Mit PCl_5 ging das Salz in das *Chlorid*, $C_{12}H_{10}O_2NS \cdot SO_2Cl$, über; Nadeln aus Essigester; F. 177°. — Aus Naphtionat, Benzolsulfochlorid und NaOH wird das *Na-Salz* und aus diesem in konz., wss. Lsg. durch konz. HCl die *Benzolsulfonnaphtionsäure*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$, in Nädelchen gewonnen. — $C_{16}H_{12}O_5NS_2 \cdot Na$. Blättchen aus A. — *Chlorid*, $C_{16}H_{11}O_2NS \cdot SO_2Cl$. Kristalle aus Bzl.; F. 171°.

Umsetzungen der aromatischen Acylaminosulfosäuren mit Diazoniumsalzen (vergl. Witt, Schmitt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2372). *Acetnaphtionsaures Na* gab in wss. Lsg. mit äquimolekularen Mengen von *Diazolösungen* aus *α-Naphtylamin* gelbbraune Blättchen, aus *p-Nitroanilin* dunkelrote Nadeln von der Zus. $C_{16}H_{14}O_6N_4S$, aus *o-Nitroanilin* dunkelrote Nadeln, aus *m-Nitroanilin* hellgelbrote Blättchen, aus Benzidin rote Nadeln von der Zus. $C_{36}H_{28}O_6N_6S_2$. Die Verbb. lassen sich aus mäfsig warmem W. umkristallisieren, aus ihrer Lsg. in NaOH bei vorsichtiger Zugabe von S. fällen und werden durch NH_3 aus ihren wss. Lsgg. als dunkelviolette Ndd. ausgeschieden. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Pt-Bleche. Sie entwickeln beim Kochen mit W. quantitativ 1, bezw. 2 Mol. N. — Ähnlich verhalten sich die Prodd. aus *1,5-acetaminonaphtalinsulfosaurem Na* mit *diazotiertem p-Nitroanilin* (rotbraune Blättchen von der Zus. $C_{18}H_{14}O_6N_4S$) und *Benzidin* (gelbbraune Blättchen von der Zus. $C_{36}H_{26}O_6N_6S_2 + 3H_2O$). Nach ihrem Verhalten beim Kochen mit W. sind diese Verbb. *Diazoniumsalze* von der Formel $CH_3CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6SO_3 \cdot N_2 \cdot Ar$.

Die Benzolsulfonnaphtionsäure und die Benzolsulfonsulfanilsäure gaben mit p-Nitrophenyldiazoniumsalzen Azofarbstoffe, mit allen anderen untersuchten Diazoniumlsgg. Diazoniumsalze. — *Verb.* $C_{36}H_{28}O_{10}N_6S_4$, aus benzolsulfonsulfanilsaurem Na u. diazotiertem Benzidin; gelbbraune Kristalle, l. in NaOH mit brauner Farbe, gibt mit NH_3 einen violettschwarzen Nd. — *Verb.* $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$ aus benzolsulfonsulfanilsaurem Na u. diazotiertem o-Nitroanilin; orangegelbe Nädelchen, l. in NaOH mit roter Farbe. — *Verb.* $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, aus dem gleichen Na-Salz wie vorige Verb. und diazotiertem m-Nitroanilin; gelbes, in NaOH mit roter Farbe l. Pulver. — *Azofarbstoff*, $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, entsprechend vorstehenden Verbb. aus diazotiertem p-Nitroanilin; rotgelbe Nadeln aus A., l. in NaOH u. NH_3 mit roter Farbe, spaltet beim Kochen mit W., im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verbb., keinen N ab, färbt Wolle in saurer Lsg. gelb. — Das benzolsulfonnaphtionsaure Na gab mit diazotiertem Benzidin die *Diazoniumverb.* $C_{44}H_{32}O_{10}N_6S_4$ (braungelbes Pulver), mit diazotiertem m-Nitroanilin die *Diazoniumverb.* $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$ (gelbes Pulver) u. mit diazotiertem p-Nitroanilin den *Azofarbstoff* $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, der aus A. in roten

Nädelchen kristallisierte, sich beim Kochen mit W. nicht zers. und Wolle orange färbte.

Der Vf. hat dann versucht, die p-Nitrobenzolazobenzolsulfonsulfanilsäure und -benzolsulfonnaphtionsäure auf Baumwolle als Zellulosester: $Cell \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{18}H_{13}O_4N_4S$, bezw. $Cell \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{22}H_{15}O_4N_4S$, zu erzeugen. Wurde Baumwolle mit einer Lsg. des Benzolsulfonsulfanilsäurechlorids in Chlf. unter Zusatz von Pyridin gekocht u. nach dem Waschen mit Chlf. und W. in eine Lsg. von p-Nitrobenzoldiazoniumacetat getaucht, so färbt sie sich gelb an. Mercerisierte Baumwolle wurde durch Schütteln mit einer Chlf.-Lsg. des Benzolsulfonnaphtionsäurechlorids u. Nachbehandlung mit p-Nitrobenzoldiazoniumlsg. orangebraun gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1559 bis 1570. 12/5. [14/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Seyewetz u. Bloch, *Darstellung der aromatischen Sulfamate durch Reduktion der Nitroderivate mittels Natriumhydrosulfit.* Trägt man in eine wss. Suspension von Nitrobenzol, der zur Stabilisierung des Hydrosulfits Na_3PO_4 zugesetzt worden ist, eine genügende Menge pulverisierten Natriumhydrosulfits in der Weise ein, daſs die Temperatur etwa 65° erreicht, so kristallisiert beim Erkalten Natriumphenylsulfamat aus:

$$C_6H_5NO_2 + Na_2S_2O_4 + H_2O = C_6H_5NHSO_3Na + NaHSO_4.$$

Die günstigsten Bedingungen zur Darst. des *Phenylsulfamats* sind folgende. Man übergieſst in einem Kolben 63 g Nitrobenzol, 75 g Na_3PO_4 und 380 g 78%iges Natriumhydrosulfit, Marke B. A. S. F., mit 1 l abgekochtem W., schüttelt kräftig, wobei die Temperatur auf 65° steigt, und überläſst die M. der Kristallisation. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 0° läſst sich die Ausbeute vermehren und durch Eindampfen der letzten Mutterlauge auf dem Wasserbade und wiederholtes Auskochen des trockenen Rückstandes mit absol. A. eine weitere Menge von Sulfamat gewinnen. Ausbeute: 100 g Sulfamat pro 100 g Nitrobenzol. — Ausgeführt wurde die Rk. auſserdem bei den 3 Nitrotoluolen, beim m-Nitroxylol und *α*-Nitronaphtalin. Bei den Nitrotoluolen ist die Ausbeute eine wesentlich bessere wie beim Nitrobenzol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1052—54. [7/5.*].) DÜSTERBEHN.

G. v. Georgievics, *Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.* Veranlaſst durch die Abhandlung von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546) teilt Vf. einige Beobachtungen mit, die er vor zwei Jahren an der *Pikrinsäure* gemacht hat. Es zeigte sich, daſs wss. Lsgg. von Pikrinsäure beim Erhitzen dunkler werden und beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Auch alkoh. Lsgg. zeigen dieses Verhalten, wenn auch in geringerem Maſse. Zwei Färbeverss. wurden in folgender Weise ausgeführt. Zwei Farbflotten wurden mit gleichen Mengen Farbstoff, Wolle, W. u. H_2SO_4 angesetzt; in der einen Flotte wurde die Wolle kalt gefärbt, in der anderen wurde die Wolle zunächst in normaler Weise bei Kochhitze gefärbt, dann so lange bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen, bis die Flotten den gleichen Farbstoffgehalt besaſsen, was nach einigen Tagen eingetreten war. Es erschien nun die kalt hergestellte Färbung viel heller als die, bei welcher zuerst kochend gefärbt worden war. Durch Kochen mit W. konnte die Nuance der lichteren Probe ebenso dunkel gemacht werden wie die der anderen Probe. Es muſste also bei der in der Kälte hergestellten Färbung die Pikrinsäure teilweise in einer weniger stark gefärbten Modifikation aufgenommen worden sein, die erst beim Kochen in die stark gefärbte überging. — Läſst man fein gemahlene Pikrinsäure an der Luft liegen, so geht sie teilweise in eine stark gefärbte Form über, welche durch ihre Unlöslichkeit in k. Bzl. abgetrennt werden kann. Sie hat einen höheren F. als Pikrinsäure und wird noch näher untersucht

werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1536—38. 12/5. [29/3.] Prag. Lab. f. Technol. d. deutsch. techn. Hochsch.) PRAGER.

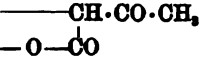
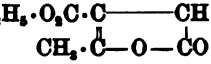
Alfred Walter Stewart und **Edward Charles Cyril Baly**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. IV. Teil. Die Reaktionsfähigkeit substituierter Chinone.* Die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen in Chinonen wird, wie KEHRMANN gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3315; J. f. pr. Chem. **39**. 399; **40**. 257), durch Ersatz der Wasserstoffatome des Chinonkerns durch Methylgruppen oder Halogenatome stark beeinflufst. Es ist bisher zur Erklärung angenommen worden, dafs solche Substituenten die Rkk. der benachbart stehenden Carbonylgruppe sterisch behindern. Die Vff. glauben, eine bessere Erklärung in dem Einfluſs der Substituenten auf den *isorropischen* Prozefs der Carbonyle gefunden zu haben. Geprüft wurden die Absorptionsspektra folgender Chinone: *p-Benzochinon*, *Toluchinon*, *p-Xylochinon*, *Thymochinon*, *Chlorbenzochinon*, *Brombenzochinon*, *2,6-Dichlorbenzochinon*, *Trichlorbenzochinon*, *Trichlortoluchinon*, *Dibromthymochinon* u. *Dichlorthymochinon*. Hieraus ergibt sich folgendes: *Benzochinon* hat ein isorropisches Band und zeigt keinerlei Anzeichen von benzolischer Struktur. Die Einführung von Methylgruppen oder Halogenatomen vermindert die Beständigkeit des isorropischen Bandes u. ruft ein benzolisches Band im Spektrum hervor, und zwar wirkt in dieser Beziehung Chlor stärker als Methyl. Proportional zur Abnahme des isorropischen Bandes wächst der benzolische Charakter der Verb. *Benzochinon* existiert also fast vollständig in chinoider Form. *Toluchinon* ist gröfstenteils in chinoider Form vorhanden, zeigt aber gewisse Benzolmerkmale und oszilliert wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie der Benzolkern. Beim *Chlorchinon* sind noch gewisse chinoide Merkmale vorhanden, es nähert sich aber in seinem Vibrationszustand immer mehr den intramolekularen Bewegungen des Bzls. *Trichlorchinon*, in dem praktisch kein isorropischer Prozefs vorhanden ist, zeigt ganz ähnliche Vibrationen wie der Benzolring. Die von KEHRMANN bei Einführung von Methylgruppen oder Halogenatomen beobachtete Behinderung der Chinonoximbildung ist nun in ihrem Betrag völlig in Einklang mit dem Resultat der spektroskopischen Beobachtungen. Die Vff. haben früher gezeigt, dafs zur Hervorbringung des isorropischen Prozesses die chinoide Struktur erst erzeugt werden mufs. Da die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe von dem isorropischen Vorgang abhängt, genügt der benzolische Charakter der untersuchten Verbb. zur Erklärung des Mangels an Reaktionsfähigkeit, ohne Annahme der ganz hypothetischen „sterischen Hinderung". (Proceedings Chem. Soc. **22**. 85—86. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 618—31. April. London. Univ.-College. Spektroskop. Lab.) POSNER.

Paul Medinger, *Einige Derivate des Brenzkatechinmethylenäthers.* Der Vf. suchte *Homopiperonylsäure* u. *Safrol* synthetisch aufzubauen; letztere Synthese verwirklichte er bis zum Homopiperonylalkohol. Aus dem Homopiperonylaldoxim das Homopiperonal darzustellen, gelang nicht.

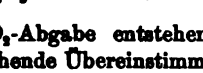
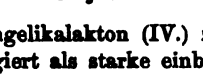
Piperonylidennitromethan, $C_9H_7O_4N = CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH : CHNO_2$ (vergl. BOUVEAULT, WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 41; C. **1902**. II. 449) löst man Piperonal in Methylalkohol, fügt Nitromethan hinzu und läfst unter Eiskühlung ein Äquivalent Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zufliefsen, so scheidet sich die *Na-Verb.* $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH : NO_2Na$ des *sekundären Alkohols* $C_9H_9O_5N$ als weifse, kristallinische, in W. ll., in absol. A. unl. M. aus; beim Ansäuern entsteht das freie Carbinol, zugleich durch Wasserabspaltung *Piperonylidennitromethan*; die Wasserabspaltung ist vollständig bei 3—4stdg. Sieden des Na-Salzes mit einer Lsg. von $ZnCl_2$ in Eg.; gelbe Nadeln, F. 159°. — *Homopiperonylaldoxim*, $C_9H_9O_3N = CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$; entsteht aus Piperonylidennitromethan, Zinkstaub und

NH_4Cl in wss. Lsg.; besser erhitzt man 5 g Piperonylidennitromethan, suspendiert in 250 g W., mit 7 g Eg. u. ca. 10 g Zinkstaub 15 Min. lang zum Sieden; farblose Blätter aus h. W.; F. 118°, geht mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid bei 15 Minuten dauerndem Kochen in die *Acetylverb.*, $C_{11}H_{11}O_4N$ = $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : NOCOCH_3$, über (weiße Kristalle, F. 96°, Kp_{14}. 177°), bei 30 Minuten dauerndem Kochen in das *Nitril der Homopiperonylsäure*, $C_9H_7O_2N$ = $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2CN$; weiße Kristalle, F. 42°, Kp_{14}. 159°; das Nitril entsteht auch aus der eben beschriebenen Acetylverb. bei längerem Erhitzen; sehr empfindlich gegen verseifende Mittel; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH *Homopiperonylsäure*, $C_9H_8O_4$ = $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; farblose Blätter (aus heißem W.). — *Homopiperonylamin*, $C_9H_{11}O_2N$ = $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$; aus Homopiperonylsäurenitril, Na u. absolut wasserfreiem A. oder Amylalkohol; farbloses Öl, Kp_{17}. 145°. — $C_9H_{11}O_2N \cdot HCl$, Kristalle, F. 197°, all. in W. — *Homopiperonylalkohol*, $C_9H_{10}O_3$ = $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2CH_2OH$; aus der wss. Lsg. des HCl-Salzes des Homopiperonylamins und $AgNO_2$; beinahe farblose, ölige, lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Fl., Kp_{18}. 164°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 237—46. 18/4. [18/1.*] Wien. Univ.-Lab. v. AD. LIEBEN.) BLOCH.

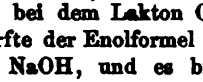
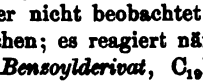
W. Borsche u. **A. Fels**, *Über die Bildung ungesättigter Ketolaktone aus α,β-Diacylcarbonsäureestern.* Vor längerer Zeit hat PAAL beobachtet, daß *Phenacylacetessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bei der Einw. von alkoh. Kalilauge eine Verb. $C_{12}H_{10}O_3$ liefert, welche von PAAL als *Phenylacetylenacetessigsäure*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, angesehen worden ist. Nach den Unterss. der Vff., durch welche die experimentellen Beobachtungen PAALs bestätigt werden, muß diese Konstitutionsauffassung modifiziert werden; die Verb. $C_{12}H_{10}O_3$ ist danach als *α-Acetyl-γ-phenyl-γ-oxy-Δβ-butensäurelakton* (I.) anzusehen. Diese Auf-

I.  II. 

fassung wird begründet durch das Verhalten des Diacetylbernsteinsäureesters, bzw. des Dibenzoylbernsteinsäureesters, welche mit alkoh. Kalilauge oder mit Natriumäthylat Isocarbopyrotritarsäureester (II.), bzw. den analog gebauten Ester $C_{20}H_{16}O_6$ (III.) liefern. Mit dem Isocarbopyrotritarsäureester und mit dem daraus durch Ver-

III.  IV. 

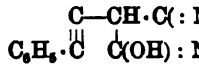
seifung und CO_2-Abgabe entstehenden Acetylangelikalakton (IV.) zeigt die Verb. $C_{12}H_{10}O_3$ weitgehende Übereinstimmung: sie fungiert als starke einbasische S., gibt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte und wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren in das isomere Furanderivat, die

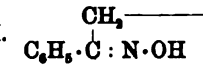
V.  VI. 

α-Methyl-*α'*-phenylfuran-*β*-carbonsäure (V.) umgelagert. Das Auftreten desmotroper Formen konnte bei dem Lakton $C_{12}H_{10}O_3$ bisher nicht beobachtet werden; seine Konstitution dürfte der Enolformel (VI.) entsprechen; es reagiert nämlich nicht mit Benzaldehyd + NaOH, und es bildet ein *O-Benzoylderivat*, $C_{19}H_{14}O_4$ (Nadeln, F. 160—161°), welches mit Ketonreagenzien (Phenylhydrazin) nur unter Abspaltung der Benzoylgruppe reagiert.

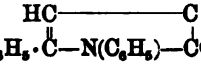
Mit überschüssigem Hydroxylamin bildet das Lakton $C_{12}H_{10}O_3$ die bereits von PAAL hergestellte Verb. $C_{12}H_{12}O_3N_2$; sie wurde von PAAL als *Phenylacetylenoximidoacethydroxamsäure* (VII.) angesehen und ist nunmehr als *γ-Methyl-β-phenacylis-*

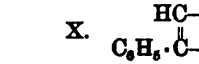
oxazolonoxim (VIII.) aufzufassen. Aus Anilin und dem Lakton $C_{12}H_{10}O_3$ erhielten

VII. 

VIII. 

die Vff. eine Verb. $C_{24}H_{20}ON_2$ (grünlichgelbe Nadeln und Prismen aus $CH_3 \cdot OH$,

IX. 

X. 

F. 111°), welche vielleicht die Konstitution eines *β-Acetyl-N-α-diphenyl-α-pyrrolonanils* (IX.) besitzt.

Die vorstehend skizzierten Beobachtungen der Vff. machen es wahrscheinlich, daſs auch die von PAAL aus *Phenacylbenzoylessigester* erhaltene Verb. $C_{17}H_{12}O_3$ nicht die bisher angenommene Konstitution einer *Phenylacetylenbenzoylessigsäure*, sondern diejenige eines *α-Benzoyl-γ-phenyl-γ-oxy-Δ β-butensäurelaktons* (X.) besitzt.

Für die Darst. des *Phenacylacetessigsäureäthylesters*, $C_{14}H_{16}O_4$, fanden die Vff. es zweckmäſsig, die Kondensation von Natriumacetessigester mit Bromacetophenon in äth. Lsg. auszuführen. Die Umwandlung in *α-Acetyl-γ-phenyl-γ-oxy-Δ β-butensäurelakton*, $C_{12}H_{10}O_3$, erfolgt nicht nur bei der Einw. von alkoh. Kalilauge, sondern auch beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlsg., sowie auch bei der trockenen Dest. des Phenacylacetessigesters, in letzterem Falle allerdings mit geringer Ausbeute. — *α-Acetyl-γ-phenyl-γ-oxy-Δ β-butensäurelakton*, $C_{12}H_{10}O_3$, kristallisiert aus Bzl. + PAe. in Prismen vom F. 112—113°, aus verd. A. in wasserhaltigen Nadeln vom F. 120°; unter stark vermindertem Druck ist es unzers. destillierbar; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe., CS_2. Beim Aufbewahren zers. es sich, in geringerem Maſse auch beim wiederholten Umkristallisieren aus A. Beim Erhitzen mit absol. A. auf 200° wird es in Phenacylacetessigester zurückverwandelt. Das Lakton $C_{12}H_{10}O_3$ rötet in alkoh. Lsg. Lakmus, es löst sich nicht nur in Ätzalkalien, sondern auch in Carbonaten; durch Kochen mit 2%ig. NaOH wird es nicht verändert; beim Erwärmen mit verd. HCl wird es rasch in Methylphenylfurancarbonsäure umlagert, die teilweise durch CO_2-Abgabe in Methylphenylfuran übergeht. Beim Zusammenbringen des Laktons $C_{12}H_{10}O_3$ mit Phenylhydrazin in A., bildet sich zunächst das Phenylhydrazinsalz, $C_{12}H_{10}O_3 \cdot C_6H_8N_2$ (Kristalle, F. 110—111°), welches beim Erwärmen mit A. in das *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{10}O_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (gelbe Nadeln, F. 168°) übergeht. Das *Semicarbazon* des Laktons, $C_{12}H_{10}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, schm., aus A. kristallisiert, bei 264°; es ist wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1809—18. 12/5. [2/5]. Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Irma Goldberg, *Über Phenylierungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach ULLMANN u. SPONAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2211; C. **1905**. II. 321) lassen sich Phenole mittels Brombenzol in Ggw. von Cu phenylieren. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verf. zeigt die Verfasserin durch Phenylierung der Anthranilsäure und aromatischer Säureamide, sowie durch Verwendung von p-Bromnitrobenzol an Stelle von Brombenzol. — 2 g Anthranilsäure, 3,2 g Brombenzol, 3 g K_2CO_3 und ca. 0,1 g Naturkupfer C gaben bei 3-stdg. Kochen ihrer Lsg. in 12 ccm Nitrobenzol die *Phenylanthranilsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (ULLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2383; C. **1903**. II. 664). — Bei Verwendung von p-Bromnitrobenzol entstand aus Anthranilsäure die bei 211° schm. *4-Nitrophenylanthranilsäure*, $C_{13}H_{10}O_4N_2$. — Durch Erhitzen von 1,5 g Benzamid, 3,8 g Brombenzol, 0,5 g K_2CO_3, einer Spur Cu und 12 ccm Nitrobenzol im Rohr wurde das bei 160° schm. *Benzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, erhalten. — 2 g Salicylamid, 4 g Brombenzol, 1 g Na-Acetat und 0,1 g Cu gaben das bei

135° schm. *Salicylanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1691—92. 12/5. [21/4.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und **G. Stadnikow**, *Über eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α-Aminosäuren.* Gelegentlich der Überführung von Naphtakohlenwasserstoffen in Aminosäuren haben die Vff. sich mit der Synthese von α-Aminosäuren bestimmter cyklischer Struktur beschäftigt. Das Verf. von STRECKER-TIEMANN (LIEBIGS Ann. **75**. 29; Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 381) gab bei hydroaromatischen Aldehyden u. Ketonen positive Resultate, aber zu geringe Ausbeuten; die Methode von LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**. 505; **14**. 281 [vergl. dazu GULEWITSCH etc., Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1181; C. **1906**. I. 1649 d. Ref.]) kam wegen der unbequemen Darst. und Giftigkeit des $NH_4 \cdot CN$ nicht in Betracht. — Die Vff. haben ein bequemes Verf. für die Darst. der Aminosäuren gefunden, indem sie äquimolekulare Mengen KCN und NH_4Cl in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe, sowie der aromatischen und hydroaromatischen Reihe zur Rk. brachten. Den Verlauf der Rk. erklären sie bei der hydrolytischen Spaltung des KCN in wss. Lsg. nach folgendem Schema:

$$1.\ KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH. \qquad 2.\ R \cdot CHO + HCN = R \cdot CH(OH) \cdot CN.$$
$$3.\ NH_4Cl + KOH = H_3N + KCl + H_2O.$$
$$4.\ R \cdot CH(OH) \cdot CN + NH_3 = R \cdot CH(NH_2) \cdot CN + H_2O.$$

Zu 3 g KCN und 2,5 g NH_4Cl, die in möglichst wenig W. gel. waren, wurden 5 g Benzaldehyd und die zur Lsg. des Aldehyds erforderliche Menge Methylalkohol hinzugegeben. Das nach 3-stdg. Stehen abgeschiedene ölige Aminonitril wurde in sein kristallinisches Hydrochlorid übergeführt und letzteres durch rauchende HCl und W. zu der *Phenylaminoessigsäure*, $C_8H_9O_2N$ (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 382), verseift.

Bei 5-stdg. Erwärmen der wss. Lsg. von 13 g KCN u. 10,6 g NH_4Cl mit 11,6 g Aceton u. Verseifen des in der wss. Lsg. enthaltenen Aminonitrils mit HCl wurde die *Aminoisobuttersäure*, $C_4H_9O_2N$ (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1972; HEBERDEY, Monatshefte f. Chemie **17**. 242), erhalten; Prismen (aus W.), sublimiert bei 280—281°; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Das aus 5,2 g KCN, 4,5 g NH_4Cl und 9 g Hexahydrobenzaldehyd (aus dem Chlorid des Naphtahexamethylens) in wss.-alkoh. Lsg. gewonnene Aminonitril gab bei der Verseifung die *Cyklohexylaminoessigsäure* (I.); zu Aggregaten vereinigte Kristallkörnchen aus W., schm. bei 297° unter Zers.; swl. in W., unl. in A. und Ä. — *Pikrat.* Flache, goldgelbe Prismen, schm. bei 186—187° unter Zers. — In entsprechender Weise wurde

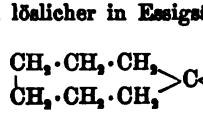
$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \\ \quad\ \ | \qquad\quad > C(NH_2) \cdot COOH \\ \quad CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$$

aus 29 g Methyl-(1)-cyklopentanon-(3) (aus der durch Oxydation des Pulegons erhaltenen β-Methyladipinsäure), 19,5 g KCN u. 16 g NH_4Cl die *Methyl-(1)-amino-(3)-cyklopentancarbonsäure-(3)* (II.) dargestellt. Sie kristallisiert aus Methylalkohol + W., schm. im geschlossenen Kapillarrohre bei 299—300° unter Zers.; ist sll. in W., wl. in A. und unl. in Ä. u. besitzt einen süfsen Geschmack. — *Kupfersalz.* Veilchenblaue Kristallmasse. — 9,8 g Cyklohexanon, 6,5 g KCN u. 5,3 g NH_4Cl in Methylalkohol gaben die *Amino-(1)-cyklohexancarbonsäure-(1)* (III.); Oktaeder oder längliche Prismen aus W., F. 334—335° unter Zers.; zll. in W., schwerer in A. u. Aceton;

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad > C < \begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \text{—} C(NH_2) \cdot COOH \\ \quad\ \ | \qquad\qquad\quad | \\ \quad CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$$

unl. in Ä.; besitzt süfsen Geschmack. — $C_7H_{13}O_2N \cdot HCl$. Kristallisiert aus W., sintert bei 280°; schm. bei 310° unter Zers.; ll. in W. und A. — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2 + H_2O$. Tiefblaue Kristalle. — *Pikrat.* Hellgelbe Nädelchen, F. 209—210° unter Zersetzung.

Aus 11,2 g Methyl-(1)-cyklohexanon-(3), 6,5 g KCN und 5,3 g NH_4Cl in wss.-alkoh. Lsg. wurde die *Methyl-(1)-amino-(3)-cyklohexancarbonsäure-(3)* (IV.), $C_8H_{15}O_2N + H_2O$, erhalten; Platten aus W.; schm. wasserfrei bei 330° unter Zers.; swl. in W., löslicher in Essigsäure, ll. in Ameisensäure; unl. in A., Aceton u. Ä. — 11,2 g Suberon, 6,5 g KCN und 5,3 g NH_4Cl gaben die *Amino-(1)-cykloheptancarbonsäure-(1)* (V.), $C_8H_{15}O_2N + H_2O$; zu Aggregaten vereinigte Prismen, schm. wasserfrei bei 306—307° unter Zers.; wl. in W.; unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; verliert das Kristallwasser teilweise beim Stehen im Vakuum; die wss. Lsg. besitzt süfsen Geschmack. — *Pikrat.* Goldgelbe Prismen, F. 215—216° unter Zers. — $2Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Es scheidet sich beim Kochen der wss. Lsg. der Aminosäure mit $CuCO_3$ in blauvioletten Tafeln aus. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)$. Es wird beim Eindampfen der wss. Lsg. des wasserhaltigen Salzes als himmelblaues Kristallpulver oder durch Eindampfen der methylalkohol. Lsg. oder Fällen derselben mit Ä. in rötlichvioletten Nadeln erhalten. — Ist eine Kondensation des als Ausgangsmaterial dienenden Aldehyds durch schwache Alkalien zu befürchten, so mufs die Rk. unter Abkühlung und in der Weise geleitet werden, dafs die wss. KCN-Lsg. allmählich zu der Lsg. des Aldehyds und NH_4Cl hinzugegeben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1722—32. 12/5. [23/4.] Moskau. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

V. 

E. Erlenmeyer jun. u. C. Barkow, *Über stereoisomere Zimtsäuren.* Auf Grund der älteren Unterss. von ERLENMEYER sen., LIEBERMANN u. ERLENMEYER jun. war bereits anzunehmen, dafs es vier isomere Zimtsäuren gibt, und dafs demgemäfs unsere theoretischen Anschauungen über geometrische Isomerie einer Erweiterung bedurften, und zwar in der Richtung, dafs neben geometrisch isomeren Äthylenderivaten, deren vier Gruppen in einer Ebene liegen, auch solche denkbar seien, bei denen diese Gruppen im Raum verteilt sind. — Unter dieser Voraussetzung sollten gewisse Äthylenderivate in enantiomorphen Modifikationen existieren, welche wie die enantiomorphen Verbb. mit asymm. C-Atomen, mit demselben optisch-aktiven Alkaloid zwei verschiedene Salze geben müfsten. — Diese Folgerung ist bereits durch Beobachtungen beim Zimtaldehyd (ERLENMEYER jun., ARNOLD, LIEBIGs Ann. **337**. 329; C. **1905**. I. 340) u. bei der Allozimtsäure (ERLENMEYER jun., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2562. 3496; C. **1905**. II. 621. 1629) gestützt; als neu ist die Tatsache zu erwähnen, dafs FOCK — entgegen seiner früheren Ansicht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2050) — nunmehr auch die kristallographische Verschiedenheit der LIEBERMANNschen Isozimtsäure u. der Allozimtsäure zugibt (die erste Mittellinie liegt bei der Isosäure in der Symmetrieebene, während sie bei der Allosäure mit der Symmetrieachse zusammenfällt). — Von der Allozimtsäure ausgehend, haben Vff. noch eine neue Zimtsäure aufgefunden, die bei 80° schm. und triklin kristallisiert. — Die *Umwandlung der Allozimtsäure in die Isozimtsäure* ist an die Anwendung einer räumlich asymm. Base, des Brucins, gebunden, denn das symm. Anilin führt umgekehrt die Isosäure in die Allosäure über. — Dieser Umstand, sowie die Tatsache, dafs die LIEBERMANNsche Isosäure nur natürlich vorkommt, machen es sehr wahrscheinlich, dafs die beiden SS. räumlich isomere Modifikationen sind. — Bei der weiteren Prüfung der Hypothese, nach welcher die *gewöhnliche Zimtsäure* aus zwei enantiomorphen Modifikationen besteht, ist zunächst die Feststellung FOCKs wichtig, dafs die von SOELLNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**.

3499; C. **1905**. II. 1629) angenommene enantiomorphe Ausbildung der Kristalle irrtümlich und lediglich auf Wachstumserscheinungen zurückzuführen ist; da demnach noch der Beweis aussteht, daſs bei den Zimtsäurekristallen entgegengesetzte Hemiedrie vorkommt, haben Vff. die in der früheren Mitteilung ERLENMEYERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 788; C. **1906**. I. 1165) erwähnten drei *Brucinsalze* und die ihnen entsprechenden SS. genauer untersucht. Hierbei fanden sie, daſs die *synthetische Zimtsäure von der Storaxsäure* durch gröſsere Löslichkeit, sowie durch eine Differenz von 2° im F. *unterschieden ist*, aber keine selbständige Kristallform aufweist. *Die synthetische S.* ist demnach als *ein Gemisch von zwei einander sehr ähnlichen SS.* aufzufassen, deren eine die *Storaxsäure* ist.

Untersuchung der Brucinsalze. Die kristallographische Prüfung der schon beschriebenen, bei 135, 113 u. 107° schm. Brucinsalze ergab, daſs alle 3 Salze voneinander verschieden sind. Aus den Salzen vom F. 135 u. 113° wurden zwei isomere, kristallographisch und in der Löslichkeit unterschiedene SS. gewonnen, die Vff. als *α- u. β-Zimtsäure* bezeichnen; beide SS. sind labil, lassen sich gegenseitig ineinander überführen und können deshalb nicht als Komponenten der synthetischen S. aufgefaſst werden. — Die ihnen zu Grunde liegenden Brucinsalze kristallisieren beide monoklin hemimorph, unterscheiden sich aber voneinander in gewissen geometrischen und optischen Einzelheiten. — Das Brucinsalz vom F. 107° erscheint kristallographisch als Kombination (Durchwachsungszwillinge) der beiden anderen Salze. — Bei Anwendung von absol. A. gewinnt man aus der Storaxsäure nur das Salz vom F. 135°; aus der synthetischen S. kann man dagegen bei Anwendung dieses Kristallisationsmittels entweder alle drei Salze oder nur das bei 107° schm. erhalten; benutzt man bei der Darst. des Brucinsalzes aus synthet. S. 50%ig. A., so bildet sich ausschlieſslich das bei 113° schm. Salz. Auch die Storaxsäure liefert in 50%ig. A. lediglich das Salz von diesem F. Beim Trocknen gibt dasselbe 1 Mol. A. ab u. beginnt dann, unscharf schon unter 113° flüssig zu werden. Einige Male konnte aus ihm — wahrscheinlich durch Umlagerung entstandenes — Salz vom F. 135° isoliert werden, während letzteres bei allen Verss. unverändert blieb. — In Übereinstimmung mit den kristallographischen Befunden lieſs sich das bei 107° schm., ebenfalls alkoholhaltige Salz in die beiden höherschm. zerlegen, u. zwar durch Umlösen aus Ä.-A.

Löslichkeit der Brucinsalze in 50%ig. Ä.-A. von gewöhnlicher Temperatur:

1.	Salz	vom	F.	135°:	1	Tl.	löst	sich	in 16,44 Tln.	= 6,08%
2.	„	„	„	113°:	1	„	„	„	„ 8,23 „	= 12,17 „
3.	„	„	„	107°:	1	„	„	„	„ 6,92 „	= 14,45 „

Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der Brucinsalze in absol. A. (2 dm-Rohr):

					0,5%	1%	5%	10%
1.	Salz	vom	F.	135°	— 5°	± 0°	+10,83°	+12,5°
2.	„	„	„	113° (alkoholhaltig)	—21,7°	—12,5°	+ 0,83°	+ 3,33°
3.	„	„	„	113° (getrocknet) .	—	—16,67°	—	—
4.	„	„	„	107°	—16,7°	—10°	±0°	—

Untersuchung der Zimtsäuren. — Für die Gewinnung der freien Säuren wurden die Brucinsalze mit verd. NaOH längere Zeit stehen gelassen u. das Filtrat vom Brucin dann mit verd. HCl ausgefällt. Das Salz vom F. 135° ergab gut ausgebildete, monokline, meist tafelförmig, seltener prismatisch erscheinende Kristalle, die bei der Kombination mit Brucin in absol. A. die bei 135° schm. Verb. zurücklieferten. *Die so erhaltene α-Zimtsäure ist höchstwahrscheinlich identisch mit der Storaxsäure.* — Die S. aus dem bei 107° schm. Salz schied sich aus Ä. meist in schlecht ausgebildeten Blättchen ab; einmal wurden dünne verfilzte Nädelchen neben

ziemlich dicken Kristallen der α-Säure beobachtet; bei der Vereinigung mit Brucin lieferte die frisch abgeschiedene S. das Salz vom F. 107° zurück. — Die S. aus dem sich bei 113° verflüssigenden Brucinsalz gab mit Brucin in einem Falle glatt dieses Salz zurück, das andere Mal aber ein Gemisch aller drei Alkaloidsalze. Sie wird gewöhnlich zunächst in gekrümmten und verfilzten Nädelchen erhalten, geht aber beim Umlösen aus Ä. in monokline, linealartige, häufig gebogene Formen über, die eine neue, als *β-Säure* bezeichnete Modifikation der Zimtsäure darstellen.

Löslichkeit der Zimtsäuren in 75%ig. A.

1.	Storaxsäure	1 : 19,80 Tln.	= 5,06%
2.	Säure aus dem Brucinsalz vom F. 107° .	1 : 18,02 „	= 5,55 „
3.	Synthetische Säure	1 : 15,97 „	= 6,26 „
4.	Storaxsäure, nach dem Kochen mit NaOH	1 : 15,01 „	= 6,66 „
5.	Säure aus dem Brucinsalz vom F. 113° .	1 : 13,12 „	= 7,68 „

Der F. der Storaxsäure liegt bei 134—135°; die S. aus dem Salz vom F. 113° schm. bei 133° und die S. aus dem Salz vom F. 107° wird bei etwa 132° flüssig. — Um Gewifsheit über die von ihnen vermutete Existenz einer neuen (β-)Zimtsäure zu erhalten, haben Vff. einige Naturprodd. auf die Beschaffenheit der in ihnen vorhandenen Zimtsäuren näher untersucht. Hierbei wurde eine natürliche Quelle für die β-Zimtsäure in dem sog. *Hondurasbalsam* aufgefunden, der mit dem eigentlichen weifsen Perubalsam wahrscheinlich nicht identisch ist. — Die *Zimtsäure aus dem ätherischen Öl von Alpinia malacensis* kristallisierte dagegen in Blättchen; wurden diese in Ä. gel., so kroch die Fl. an den Gefäfswänden in die Höhe u. setzte dort Kristalle ab, die der *synthetischen Zimtsäure* ähnlich waren, während sich am Boden Tafeln ansammelten, die sich als α-(*Storax-*)*Zimtsäure* erwiesen. — Durch Lösen in wenig h. Ä. und Fällen mit PAe. konnte die so gewonnene α-S. (ebenso wie die Storax-S.) nahezu vollständig in die β-S. übergeführt werden. — Da diese beiden Modifikationen auch unter verschiedenen anderen Bedingungen (vgl. weiter unten) leicht ineinander übergehen, glauben Vff., dafs die abweichenden Resultate von MARCKWALD und METH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1176; C. **1906**. I. 1422), die weder aus der synthetischen, noch aus der Storaxsäure das bei 135° schm. Brucinsalz erhalten konnten, vielleicht durch die Anwendung anderer Kristallisationsbedingungen zu erklären seien. Ihnen selbst ist es einige Male gelungen, das Salz vom F. 113° durch Erhitzen mit A. in das Salz vom F. 135° überzuführen; dagegen blieben alle Verss., die umgekehrte Umwandlung zu erzielen, erfolglos.

Über die Umwandlungen der Zimtsäuren. — Die synthetische und die Storaxzimtsäure unterscheiden sich augenfällig durch ihre Art, aus Ä. zu kristallisieren; erstere erhält man hierbei in grofsen dicken Tafeln mit gut ausgebildeten Flächen, letztere in meist ganz dünnen, etwas gekrümmten Lamellen. — Nimmt man die synthetische S. in h., 75%ig. A. auf, so scheidet sich beim Erkalten ein Kristallbrei ab, welcher hauptsächlich aus der β-S. besteht, aber auch einige Kristalle von α-S. enthält; bei mehrtägigem Stehen verschwinden die Formen der β-S., und nach 6—8 Tagen sind nur noch die dünnen Blättchen der α-S. wahrzunehmen. Saugt man dagegen die erste Ausscheidung von β-S. gleich ab, dampft ein und l. wieder in wenig 75%ig. A., so fällt von neuem β-S. aus, die langsam in die α-S. übergeht. — Vff. hoffen, mit Hilfe dieses Verf. die synthetische Zimtsäure in ihre Bestandteile zerlegen zu können. — Auf gleichem Wege läfst sich die α-S. in die β-Verb. überführen. — Aus absol. A. kristallisiert die α-S. unverändert aus; 95%ig. A. liefert ein Gemisch von β- und α-S., 90%ig. A. scheidet nur β-S. aus, die aber sehr rasch in die α-S. übergeht. — Auch durch Erhitzen über den F. kann die α- in die β-Form umgewandelt werden. — Bei der Behandlung mit Brucin wird wahrscheinlich derjenige Anteil der synthetischen Zimtsäure, der nicht Storaxsäure ist,

in letztere, bezw. in deren bei 113 u. 135° schm. Salze verwandelt. — Alle Verss., die Unterschiede zwischen der synthetischen u. der Storaxsäure durch Abscheidung einer etwa vorhandenen Verunreinigung zu beseitigen, verliefen völlig resultatlos. — Die aus natürlichem Benzaldehyd gewonnene S. war in allen Punkten identisch mit der „synthetischen" S. — Bei Bemühungen, aus der Storaxsäure direkt optisch-aktive Verbb. darzustellen, gaben die S. u. deren Ester inaktive Additionsprodd., während das Brucinsalz vom F. 135° ein aktives Dibromid lieferte:

Es existieren somit sechs kristallographisch und auch sonst verschiedene Zimtsäuren, nämlich:

1.	Isozimtsäure von ERLENMEYER sen.	F. 37—38°,
2.	Allozimtsäure	F 68°,
3.	Isozimtsäure von LIEBERMANN	F. 59°,
4.	Trikline Zimtsäure	F. 80°,
5.	α-Zimtsäure aus Storax	F. 134—135°,
6.	β-Zimtsäure aus Storax	F. 132—133°;

dazu kommt noch die Isozimtsäure aus dem leichter l. Brucinsalz, die sich nur wenig in der Kristallform von der LIEBERMANNschen S. unterscheidet, u. die synthetische S., die mit der Storaxsäure nicht identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1570 bis 1585. 12/5. [10/4.] Straſsburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER und KREUTZ.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann, *Die Einwirkung von Phenylpropiolylchlorid auf Ketoverbindungen.* II. Teil. Vf. untersucht die früher (J. Chem. Soc. London **87**. 1383; C. **1905**. II. 1541) von ihm und MERRIMAN beschriebenen Verbb. näher. Die rote *Verb.* $C_{14}H_{12}O_3$, welcher die Formel I. zuerteilt wurde, reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung eines *Phenylhydrazons*, welches unl. in Alkali ist und demnach die Formel II. haben muſs. Die B. verläuft also unter Umlagerung der Enolgruppe

I. $C_6H_5 \cdot C(CH_2) > C \cdot CO \cdot CH_3$ (C(OH)——CO) II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH(C_6H_5) \cdot C(CH_2) > C \cdot CO \cdot CH_3)$ (C——CO)

in eine Ketogruppe. Analoge Formeln besitzen das Semicarbazon und das Oxim. Die Tatsache, daſs diese beiden Verbb. farblos sind, zeigt, daſs die rote Farbe der Verb. $C_{14}H_{12}O_3$ von der Gruppierung $—CO \cdot C(OH) : C=$ herrührt u. bei dem Übergang in $—CO \cdot CO \cdot CH=$ verschwindet. Erstere Konfiguration liefert mit Alkalien blaue Salze. Diese Resultate bekräftigen die Strukturformeln der Derivate des *Oxalyldibenzylketons* (III.) (CLAISEN, EWAN, LIEBIGs Ann. **284**. 245; C. **95**. I. 1119), deren Eigenschaften der roten Verb. $C_{14}H_{12}O_3$ ähneln. Erstere liefern mit Alkalien blaue und gelbe Salze. Die blauen Salze (IV.) verdanken ihre B. derselben Gruppierung der Keto- und Enolgruppen wie in der roten Substanz $C_{14}H_{12}O_3$, während in den gelben Salzen (V.) die Ketogruppe in β-Stellung zur Enolgruppe steht.

III. $C(OH) : C(C_6H_5) > COH$ (CO——$C(C_6H_5)$) IV. $C(ONa) : C(C_6H_5) > CONa$ (CO——$C(C_6H_5)$) V. $CO \cdot CH(C_6H_5) > CONa$ (CO——$C(C_6H_5)$)

Phenylhydrazon des Acetyloxalylphenylmethylpropens, $C_{20}H_{18}O_2N_2$ (II.). Durch Zusatz einer Lsg. von Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure zu einer k. methylalkoh. Lsg. der roten Verb. $C_{14}H_{12}O_3$. Gelbe Platten aus A.; F. ca. 169—171° unter Zers.; sll. in Chlf., wl. in Ä., ll. in h. A., unl. in Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe. — *Oxim des Acetyloxalylphenylmethylpropens*, $C_{14}H_{13}O_3N$. Eine alkoh. Lsg. der roten Verb. $C_{14}H_{12}O_3$ wird mit wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat u. Soda versetzt. Farblose Prismen aus Ä. + PAe.; F. ca. 129—130°; ll.

in A. und Ä., wl. in sd. W., l. in Soda. Gibt mit $FeCl_3$ olivgrüne Färbung. — *Semicarbason des Acetyloxalylphenylmethylpropens*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$, entsteht analog. Kristalle aus Eg. + W.; F. 208° unter Zers., unl. in W., Bzl., Ä., l. in sd. A. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die gelbe Verb. $C_{14}H_{12}O_2$ entsteht eine *Verb.* $C_{26}H_{24}ON_4$. Fast farblose Nadeln aus A.; F. 161—162°. Wird mit konz. H_2SO_4 erst gelbrot, löst sich dann blaugrün u. wird schliefslich gelb. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 89—90. 22/3.; J. Chem. Soc. London **39**. 682—87. April. Cambridge. Gonville u. Caius College.) Posner.

E. P. Kohler, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen.* VIII. *Reaktionen mit α,β-ungesättigten Nitrilen.* Kohler und Reimer (Amer. Chem. J. **33**. 333; C. **1905**. I. 1389) haben gezeigt, dafs bei der Rk. zwischen α-Cyanzimtsäureestern und Grignardschem Reagens die CN-Gruppe nicht mit an der Rk. teilnimmt. Bei der Fortsetzung dieser Unters. mit α-Cyancinnamylidenakrylsäureestern hat Vf. sehr komplizierte Resultate erhalten u. hat deshalb die Rk. zwischen Grignardschem Reagens u. ungesättigten Nitrilen eingehender untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden Verss. mit Cinnamonitril, α-Phenylcinnamonitril und β-Phenylcinnamonitril beschrieben. Mit der ersten und letzten dieser Verbb. wurden analoge Prodd., wie bei den gesättigten Nitrilen, d. h. Prodd. erhalten, bei denen nur die CN-Gruppe in Rk. getreten ist. Die Resultate sind aber für den Reaktionsverlauf nicht vollkommen mafsgebend, weil die Ausbeuten nicht befriedigend sind. Beim α-Phenylcinnamonitril dagegen ist der Reaktionsverlauf meist quantitativ. Wirkt C_2H_5MgBr auf dieses Nitril ein, so entsteht als Endprod. ein Gemisch zweier stereoisomerer Nitrile, die entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5CH:C(C_6H_5)CN + C_2H_5MgBr + H_2O = C_6H_5CH(C_2H_5)CH(C_6H_5)CN + MgBrOH$$

gebildet worden sind. Das Reagens mufs sich demnach entweder mit den ungesättigten C-Atomen oder mit C u. N in 1,4-Stellung vereinigt haben. Für das Mg-Derivat sind deshalb die beiden Formeln $C_6H_5CH(C_2H_5)C(C_6H_5)(CN)MgBr$ (I.) und $C_6H_5CH(C_2H_5)C(C_6H_5):C:NMgBr$ (II.) möglich. Da sich Grignardsches Reagens nicht mit ungesättigten KW-stoffen vereinigt und nach Analogie der bei den ungesättigten Estern und Ketonen erhaltenen Resultate ist die letztere Formel von vornherein die wahrscheinlichere. Die Mg-Derivate aus Nitrilen unterscheiden sich aber wesentlich von den Mg-Derivaten aus Estern und Ketonen. Die letzteren reagieren nicht mit den gewöhnlichen Halogenalkylen u. geben nur mit dem aufsergewöhnlich reaktionsfähigen Diphenylbrommethan O-Alkylderivate. Die ersteren dagegen reagieren mit C_2H_5J in der Kälte unter B. von C-Alkylderivaten. Diese Rk. entspricht vollkommen der Einführung von Alkyl in Substanzen wie Cyanessigester, Malonitril, Benzylcyanid mit Hilfe von Metallderivaten, denen Nef der Formel II. vollkommen analoge Formeln zuerteilt. Die meisten Rkk. des Mg-Derivates lassen sich mit beiden Formeln erklären, doch hält Vf. die Formel II. für die wahrscheinlichere. Dieses Mg-Derivat verhält sich nicht wie Grignardsches Reagens. Beim Kochen mit Acetaldehyd, Aceton, Essigester, Benzaldehyd und Benzophenon entstehen glänzend gefärbte Ndd., die bei Einw. von Eiswasser den Aldehyd, Keton oder Ester wieder abspalten.

Mit Phenylmagnesiumbromid gibt α-Phenylcinnamonitril zwei Prodd., ein ungesättigtes Keton und ein gesättigtes Nitril:

$$C_6H_5CH:C(C_6H_5)CN + C_6H_5MgBr =$$
$$C_6H_5CH:C(C_6H_5)C(C_6H_5):NMgBr \longrightarrow C_6H_5CH:C(C_6H_5)C(C_6H_5):O,$$

$$C_6H_5CH:C(C_6H_5)CN + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C:NMgBr \longrightarrow (C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CN.$$

Dieses Resultat steht mit der THIELEschen Theorie der Partialvalenzen nicht im Einklang.

Experimentelles. I. α-Phenylcinnamonitril u. C_2H_5MgBr. Wird festes Nitril in kleinen Mengen einer sd. äth. Lsg. von C_2H_5MgBr zugesetzt, bis die Lsg. schwach, aber bleibend gefärbt ist, und die Lsg. mit eishaltiger HCl behandelt, so erhält man *α,β-Diphenylvaleronitril*, $C_6H_5CH(C_2H_5)CH(C_6H_5)CN$, in zwei stereoisomeren Modifikationen. Die eine Modifikation ist fest (kleine Kristalle, aus A., F. 115°, ll. in Aceton und sd. A., wl. in k. A. und Ä., Kp_{20}. 235—240°), die andere stellt ein farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl (Kp_{20}. 210—212°) dar. Bei 4-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 180° werden beide Substanzen zu einem Gemisch stereoisomerer *α,β-Diphenylvaleriansäuren*, $C_2H_5CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$, verseift, die durch wiederholte Kristallisation aus Lg. getrennt werden können. Die höher schmelzende S., F. 178°, ist wl. in Ä. und swl. in Lg., die niedriger schmelzende (Kristallkrusten, F. 152—153°) ist ll. in A. und Ä. u. etwas leichter l. in Lg., als die andere Modifikation. Bei 24-stünd. Erhitzen auf 180° geht jede der beiden Modifikationen in ein Gemisch beider SS. über. — Wird die äth. Lsg. des Mg-Derivates aus C_2H_5MgBr u. α-Phenylcinnaminonitril mit etwas mehr als der ber. Menge C_2H_5J einige Stunden lang gekocht, und die erhaltene Lsg. mit Eiswasser zers., so kann in der üblichen Weise *α-Äthyl-α,β-diphenylvaleronitril*, $C_2H_5(C_2H_5)CHC(C_2H_5)(C_6H_5)CN$, isoliert werden. Große tafelförmige Platten (aus A. oder Lg.), F. 105°, ll. in Aceton, A., Ä., Chlf., l. in Lg. E. FISCHER (LIEBIGs Ann. **194**. 262) und VICTOR MEYER (LIEBIGs Ann. **250**. 157) haben bei ähnlich konstituierten Substanzen eine schwere Verseifbarkeit beobachtet. Die vorliegende Verb. konnte überhaupt nicht, trotz Anwendung der verschiedensten Methoden, verseift werden. Die Struktur der Verb. wurde schließlich durch Reduktion mit Na in sd. Amylalkohol sichergestellt. Dabei wird HCN abgespalten und *3,4-Diphenylhexan*, $C_6H_5(C_2H_5)CHCH(C_6H_5)C_2H_5$, gebildet; F. 92°, Kp_{20}. 175°; ll. in organ. Lösungsmitteln. Das analog wie die Äthylverb. dargestellte *Methyldiphenylvaleronitril*, $C_6H_5(C_2H_5)CHC(CH_3)(C_6H_5)CN$ (Prismen, F. 99°; ll. in A. u. Ä.) konnte gleichfalls nicht verseift werden. Mit Benzylbromid reagiert das Mg-Derivat etwas langsamer, als mit C_2H_5J, doch konnte *Benzyldiphenylvaleronitril*, $C_6H_5(C_2H_5)CHC\cdot(CH_2C_6H_5)(C_6H_5)CN$, gleichfalls in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden. Nadeln (aus Bzl. + $1C_6H_6$), F. 140°, ll. in Bzl., Aceton, sd. A., wl. in k. A. und Lg. V. MEYER und dessen Mitarbeitern gelang es nicht, in Benzylcyanid, bei dem 1H durch CH_3, C_2H_5 oder $CH_2C_6H_5$ ersetzt war, die Benzylgruppe einzuführen. — Alle diese Alkylderivate enthalten zwei ungleiche asymmetrische C-Atome und könnten deshalb in zwei inaktiven Modifikationen existieren. Doch wurde in jedem Falle nur eine Substanz erhalten. Daraus folgt, daß bei der Vereinigung von C_2H_5MgBr und Phenylcinnamonitril nur ein Mg-Derivat gebildet wird, u. daß die beiden stereoisomeren Diphenylvaleronitrile erst bei der Zers. des Mg-Derivates mit W. entstehen. Es gelang nicht, die Versuchsbedingungen bei der Zers. so zu modifizieren, daß nur eine der beiden Verb. entsteht.

Wird die äth. Lsg. des Mg-Derivates mit der äquimol. Menge C_6H_5COCl eine Stunde lang gekocht und die Lsg. in Eiswasser gegossen, so wird, gleichfalls nur in einer Modifikation *Benzoyldiphenylvaleronitril*, $C_2H_5CH(C_6H_5)C(COC_6H_5)(C_6H_5)CN$ oder $C_2H_5CH(C_6H_5)C(C_6H_5):C:NCOC_6H_5$, gebildet. Große Nadeln (aus A.), F. 137°, ll. in Chlf., Aceton, sd. A., wl. in k. A., Ä., swl. in Lg. Reduziert $KMnO_4$-Lsg. nicht und ist gegen Brom indifferent. Durch SS. und Basen wird es sehr leicht verseift, wobei nur Diphenylvaleronitril und Benzoesäure gebildet werden. Das

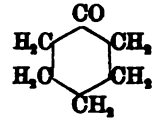
Verhalten bei der Verseifung und der niedrige F. läßt dem Vf. die erstere Formel als die wahrscheinlichere erscheinen. — Sowohl die feste, wie die ölige Modifikation des Diphenylvaleronitrils reagiert leicht mit Methylmagnesiumjodid. In beiden Fällen wird *3,4-Diphenylhexanon-2*, $C_2H_5CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COCH_3$, in zwei stereoisomeren Modifikationen erhalten. Die eine scheidet sich in fester Form aus, wenn das Reaktionsprod. in eishaltige HCl gegossen wird (gedrungene Nadeln, aus A., F. 116°, ll. in Ä., Aceton, l. in k. A., wl. in Lg.), die andere erstarrt im Kühler, wenn der ölige Rückstand der äth. Lsg. des Zersetzungsprod. unter vermindertem Druck destilliert wird. F. 56° (aus Lg.). — Ganz analog wird bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf die beiden Modifikationen des Diphenylvaleronitrils *Diphenylvalerophenon*, $C_2H_5CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COC_6H_5$, in zwei Modifikationen gebildet. Das hochschmelzende Keton bildet Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 170°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in A., Ä. Die andere Modifikation kristallisiert in Platten (aus Lg. + Ä.), F. 92°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Diese und analoge bei früheren Unterss. erhaltene Resultate lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß bei der GRIGNARDschen Rk. immer alle möglichen racemischen Modifikationen gebildet werden.

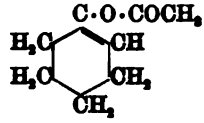
Das bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Phenylcinnamonitril entstehende Gemisch von *Benzaldesoxybenzoin* u. *Triphenylpropionitril* kann nur schwierig getrennt werden. Am besten gelingt dies, wenn das Reaktionsprod. mit dem 2—3-fachen Volumen Ä. verd. und in eishaltige HCl gegossen wird, die sich in einem Schütteltrichter befindet. Das Mg-Derivat des Nitrils wird sofort zers., und die Hauptmenge des Nitrils geht in den Ä. über, während das das ungesättigte Keton liefernde Mg-Derivat in Form einer dicken Paste am Eis u. an den Wänden des Trichters haften bleibt. Wird nun die äth. Lsg. schnell abgezogen, so wird eine ziemlich gute Trennung bewirkt. Die Paste löst sich langsam beim Schütteln mit Ä. und verd. HCl. Aus der äth. Lsg. wurde die hoch schmelzende Modifikation des Benzaldesoxybenzoins erhalten, die durch Analyse und durch Vergleich mit einer aus Benzil dargestellten Probe identifiziert wurde. — *Triphenylpropionitril*, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CN$, kristallisiert in Platten, F. 102°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Bei 4-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 160° geht es in *Triphenylpropionamid*, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CONH_2$, über. Nadeln (aus verd. A.), F. 213°, ll. in A., l. in Ä., swl. in sd. W. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 200° wird es zur *Triphenylpropionsäure* verseift. — Wird die Lsg. der Mg-Derivate aus C_6H_5MgBr u. Phenylcinnamonitril mit C_2H_5J 2 Stdn. lang gekocht und das Gemisch in der oben beschriebenen Weise getrennt, so wird neben Benzaldesoxybenzoin *Äthyltriphenylpropionitril*, $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)(C_2H_5)CN$, erhalten. Nadeln (aus A. + Lg.), F. 134°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Wird beim Erhitzen mit konz. HCl auf 200° nicht verändert.

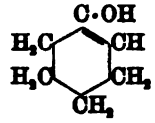
III. Verss. mit Cinnamonitril und β-Phenylcinnamonitril. Cinnamonitril reagiert leicht mit CH_3MgJ und mit C_6H_5MgBr. Dabei wird Benzalaceton, bezw. Benzalacetophenon in geringer Ausbeute gebildet. Aus β-Phenylcinnamonitril u. C_6H_5MgBr wurde analog als einziges Prod. *β-Phenylbenzalacetophenon* erhalten. (Amer. Chem. J. **35**. 386—404. Mai. [Jan.] Bryn Mawr College. Chem. Lab.) ALEXANDER.

C. Mannich, *Über Tautomerie des Cyklohexanons.* Im Gegensatz zu dem bei Di- u. Triketonen längst Bekannten fehlte es bisher an dem Nachweis, daß cyklische Monoketone tautomer reagieren können (vgl. hierzu auch SEMMLER u. MAC KENZIE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1158; C. **1906**. I. 1428). — Vf. zeigt nun, daß *Cyklohexanon* (I.) beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat II. übergeht, in diesem Fall also als *Δ^1-Tetrahydrophenol* (III.) fungiert. — Das käufliche Cyklohexanon enthält etwa 30% *Cyklohexanol*, $C_6H_{11}\cdot OH$; es wurde deshalb durch Schütteln mit $NaHSO_3$ in die Disulfitverb. umgewandelt u. aus dieser durch Zers. mit NaOH regene-

riert. — 10 g des nunmehr konstant bei 153° destillierenden Ketons wurden mit 30 g Acetanhydrid + 6 g Na-Acetat 50 Stdn. gekocht; das braune, mit W., KOH und

I. 

II. 

III. 

2%ig. Soda behandelte Prod. lieferte beim Schütteln mit Disulfit 5 g Doppelverb.; die Hauptmenge des so von unangegriffen gebliebenem Ausgangsmaterial befreiten Prod. ging bis 184° über. Die Ausbeute an reinem *Δ^1-Tetrahydrophenolacetat* betrug 5,5 g. Angenehm fruchtätherartig riechendes Öl; Kp. 180—182°; liefert bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit alkoh. KOH glatt das Cyklohexanon zurück; wird in schwach alkal. Lsg. von KMO_4 zu *Adipinsäure*, $HOOC\cdot[CH_2]_4\cdot COOH$, oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1594—95. 12/5. [11/4.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) STELZNER.

J. Houben, *Über die Darstellung von Borneol und Bornylacetat aus Pinenchlorhydrat.* Der Vf. hat (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3801; C. **1906**. I. 32) bereits angegeben, daſs sich aus der Mg-Verb. des Pinenchlorhydrats durch Luftsauerstoff ein Borneolat bilde, aus dem durch SS. erhebliche Mengen Borneol zu gewinnen seien. Da sich auch A. HESSES Arbeiten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1127; C. **1906**. I. 1423) auf diesem Gebiet bewegen, so veröffentlicht der Vf. folgende Darstellungsweise von Borneol aus Pinenchlorhydrat.

Man löst 10,4 g festes Pinenchlorhydrat in 4 ccm absolut. Ä., fügt 1,4 g Magnesiumband und 0,5 ccm Methyljodid zu, läſst gut verschlossen unter Kühlung mit W. stehen, bis die Hauptmenge des Metalls aufgezehrt ist (ca. 24 Stdn.), gibt die Emulsion in einen ca. 600 ccm fassenden Rundkolben, in welchem sich 100 g Chlorhydrat, 12,6 g Magnesiumband und 75 ccm Ä. befinden; nach 3—4tägigem Stehen in kaltem W. unter gutem Verschluſs und öfterem Schütteln gibt man 150 ccm Ä. zu, leitet dann trockene Luft oder besser O zu, erhitzt so lange am Rückflusskühler auf dem Wasserbad, bis keine Absorption von O mehr zu erwarten ist, und zers. nach dem Erkalten mit Eis und H_2SO_4. Aus den getrockneten äth. Schichten wird Borneol durch Fraktionierung von mitentstehendem Hydrodikampfen u. Kampfan, durch Kristallisation aus Lg. von unverändertem Pinenchlorhydrat getrennt; glänzende Tafeln (aus Lg.). — *Bornylacetat*, $C_{10}H_{17}O\cdot COCH_3$; man zers. die durch Einw. von O auf Hydropinenmagnesiumchlorid erhaltene Emulsion mit Essigsäureanhydrid (vgl. DRP. 162863).

$$C_{10}H_{17}MgCl + O = C_{10}H_{17}\cdot OMgCl$$
$$C_{10}H_{17}\cdot OMgCl + (CH_3CO)_2O = C_{10}H_{17}O\cdot COCH_3 + CH_3CO_2MgCl,$$

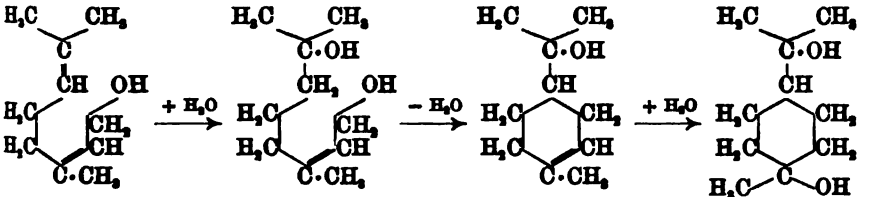
$Kp_{11,5}$. 100—102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1700—2. 12/5. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

J. Houben, *Über ein Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Phenolen. (I. Mitteilung;* vgl. D.R.P. 162863; C. **1905**. II. 1060.) Vf. bespricht zunächst die bekannten Schwierigkeiten, denen die gebräuchlichen Esterifizierungsmethoden bei ihrer Übertragung auf Phenole und empfindliche Alkohole, namentlich ungesättigte und tertiäre, begegnen, und zeigt, daſs hier auch die Anwendung von Alkoholaten an Stelle von freien Alkoholen keine Abhilfe schafft, weil in diesen Fällen meist stark gefärbte Prodd. resultieren. Er ist deshalb zu den *Halogenmagnesiumalkoholaten*, R·O·MgHlg, übergegangen, die sich schon in der Kälte bilden und sich mit Säureanhydriden oder -chloriden leicht umsetzen. Doch auch hierbei waren noch

zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden: Die Anwendung der *Säurechloride* verbietet sich bei ungesättigten Alkoholen, die rasch HHlg addieren, und bei leicht veränderlichen Terpenalkoholen, wie Linalool, Terpineol etc. liefsen sich die Jod- u. Brommagnesiumalkoholate nicht in gewünschter Weise mit *Säureanhydriden* umsetzen. Dagegen erwiesen sich die Alkylmagnesiumbromide u. -jodide bei gesättigten primären Alkoholen der Fettreihe, z. B. *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol*, verwendbar. Durchweg gut brauchbar, auch bei Phenolen u. Terpenderivaten, ferner bei wl., mehrwertigen Alkoholen, sind dagegen die *Chlormagnesiumalkoholate*. Vf. gibt zahlreiche Beispiele, wie man in diesen Fällen zu arbeiten hat; anfangs bediente er sich bei seinen Verss., um Störungen durch die Ggw. von Brom oder Jod zu vermeiden, des Benzylmagnesiumchlorids; die Ester (Acetate) erwiesen sich dann aber gewöhnlich etwas chlorhaltig. Er verfuhr deshalb später so, dafs er Mg mit Äthylbromid, bezw. -chlorid, oder Methylchlorid in Ä. reagieren liefs, wobei er die Umsetzung durch Zufügen kleiner Mengen von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ in Gang brachte. In Fällen, wo die Anwesenheit auch nur kleiner Mengen der Benzylderivate im Prod. nachteilig wirkte, gebrauchte er als Anregungsmittel bereits fertige $C_6H_5 \cdot MgBr$- oder $CH_3 \cdot MgCl$-Lsgg., die ihrerseits unter Zuhilfenahme ständig verkleinerter Mengen Benzylmagnesiumchlorid in mehrfach wiederholten Operationen gewonnen waren. — Die Brauchbarkeit des $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ wurde für die Zwecke des Vfs. auch dadurch eingeschränkt, dafs in diesem Fall die sonst so bequeme Zers. der Halogenmagnesiumalkoholate durch trocknen Salmiak (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3019; C. **1905**. II. 1243) nicht anwendbar war, weil die Kontrolle über das Fortschreiten der Rk., die bei aliphatischen Mg-Derivaten in der Entw. von Methan oder Äthan gegeben ist, hier fortfällt.

Von Verbb., die Vf. zum ersten Male dargestellt, bezw. in reiner Form erhalten hat, sind die folgenden zu erwähnen: *Terpinylacetat*. Kp_{18}. 115—118°; unterscheidet sich vom Terpineol leicht durch seine wasserähnliche Beweglichkeit und seinen lilienartigen Geruch. — *Linalylpropionat*, aus Linalool, Äthylmagnesiumchlorid und Propionsäureanhydrid; nach Maiglöckchen riechende Fl., Kp_{18}. 108—111°. — *Terpinylpropionat*. Angenehm riechendes Öl; Kp_{115}. 119—121°. — Als Beispiel für die Brauchbarkeit seines Verf. bei Phenolen beschreibt Vf. die *Darst. von Thymylacetat* aus Thymol, Methyl- oder Äthylmagnesiumchlorid und Acetanhydrid; der in annähernd quantitativer Menge erhaltene Ester sd. bei 242—243°. — Die Umwandlung des *cis-Terpins* in *Terpindiacetat* gelang mit $C_2H_5 \cdot MgCl$; schwach und keineswegs angenehm riechende Fl.; Kp_{10}. 140—141°. Der Ester dieses zweiwertigen A. wurde ebenfalls in nahezu theoretischer Menge gewonnen, was um so bemerkenswerter ist, als sonst die Alkylmagnesiumsalze kräftig wasserentziehend wirken, und deshalb die gleichzeitige Entstehung gröfserer Quantitäten Terpinylacetat zu befürchten stand. — Bei der bekannten Umwandlung von Terpin in Terpineol scheint es sich mithin um eine spezifische Wrkg. der verd. Mineralsäuren zu handeln. — Das von OPPENHEIM beschriebene, aus Terpin und Essigsäureanhydrid bei 140° erhaltene Terpindiacetat kann nicht rein gewesen sein, denn der Kp. ist zu hoch angegeben, und aufserdem soll das Präparat nach Orangen und Essigsäure riechen, was darauf hindeutet, dafs bereits ein teilweiser Zerfall in *Dipenten, Terpinylacetat* und *Essigsäure* eingetreten war — Prodd., die auch Vf. beobachtete, als er den einheitlichen Ester unter gewöhnlichem Druck destillierte. Das so gewonnene Terpinylacetat zeigte einen etwas anderen Kp. u. Geruch als das direkt aus dem Handelsterpineol dargestellte Acetat; vielleicht ist es ein Isomeres oder aber im Gegensatz zu letzterem eine einheitliche Verb. Die Verseifung gab allerdings wieder ein ähnliches, fl. Terpineolgemisch, wie es im Handel vorkommt. Verss. einer nur halbseitigen Verseifung schlugen fehl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1736—53. 12/5. [30/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

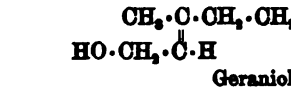
O. Zeitschel, *Über das Nerol und seine Darstellung aus Linalool.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf *Licareol*, das Linalool aus dem äth. Öl des Holzes von Licari canali, hatte BARBIER 1893 ein Acetat erhalten, dessen Verseifung zu einem vom Linalool verschiedenen und deshalb als *Licarhodol* von diesem unterschiedenen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ geführt hatte. Durch Arbeiten von BOUCHARDAT, BERTRAM und GILDEMEISTER, sowie STEPHAN ist jedoch festgestellt worden, daſs das „Licarhodol" nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von *Linalool*, *Geraniol* u. *d-Terpineol* ist. — Da nun das *Nerol*, ein primärer, aliphatischer Alkohol von rosenartigem Geruch, ebenfalls die Formel $C_{10}H_{18}O$ hat und im Orangenblütenöl (HESSE, ZEITSCHEL, J. f. pr. Chem. [2] **66**. 502; C. **1903**. I. 516) und Petitgrainöl (v. SODEN, ZEITSCHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 265; C. **1903**. I. 585) sich neben den gleichen 3 Alkoholen findet, so schloſs Vf., daſs auch zwischen dem Linalool und dem Nerol genetische Beziehungen bestehen müſsten. Und in der Tat ergab dann die Einw. des Essigsäureanhydrids, sowie anderer saurer Agenzien auf Linalool, daſs hierbei nicht nur Geraniol und Terpineol, sondern auch Nerol durch Isomerisation gebildet wird (über die Identität dieses künstlichen Nerols mit dem natürlichen vergl. das folgende Ref.). Die konstitutiven Untschiede zwischen Geraniol und Nerol konnten nun entweder durch verschiedene Lage der Doppelbindungen, wie dies von SEMMLER, sowie von v. SODEN und TREFF angenommen wird, oder durch verschiedene räumliche Lagerung der Substituenten an der dem endständigen Hydroxyl zunächst liegenden Doppelbindung bedingt sein. Vf. entscheidet sich für die letztere Eventualität: Da es gelingt, das Citral zu Nerol zu reduzieren u. andererseits das Nerol zu Citral zu oxydieren, müssen diese im Verhältnis Aldehyd : Alkohol zueinander stehen. Das Citral existiert aber, wie bekannt, in 2 raumisomeren Formen a u. b, und es war deshalb zu entscheiden, welche von diesen dem Nerol entspricht; die übrigbleibende Formel muſste dann dem Geraniol eigen sein, das ebenfalls unter den Reduktionsprodd. des Citrals auftritt. Eine Entscheidung trifft Vf. auf Grund des Verhaltens von Geraniol, Linalool u. Nerol beim Schütteln mit verd. H_2SO_4; die Geschwindigkeiten, mit welchen die 3 Alkohole hierbei in *Terpineol* und *Terpinhydrat* übergehen, verhalten sich wie 1 : 5 : 9. Diese Rk. erfolgt demnach beim Nerol überraschend leicht, beim Geraniol nur träge; die Konfiguration des ersteren Alkohols muſs deshalb eine im Sinne der BAEYERschen Spannungstheorie für den Ringschluſs begünstigte sein:



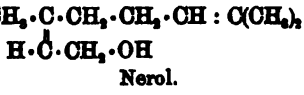
Nerol. Glykol. Terpineol (F. 35°). Terpinhydrat.

Die intermediäre Entstehung eines Glykols erscheint hierbei notwendig, da das Terpinolen, welches sich bei direkter H_2O-Abspaltung aus dem Nerol bilden sollte, unter den Versuchsbedingungen nicht in Terpineol oder Terpinhydrat übergeht. Dagegen vollzieht sich, wie Vf. feststellte, die Umwandlung des fl. wie auch des festen Terpineols in Terpinhydrat beim Schütteln mit verd. Mineralsäuren auſserordentlich glatt. Hiernach erscheinen zur Zeit die folgenden sterischen Formeln am besten begründet:

Citral a = Gerianal. Citral b = Neral.



Geraniol.



Nerol.

Das Nerol ist demnach ein Stereoisomeres des Geraniols, Citral b ist mit dem Neral, Citral a mit dem Geranial identisch. — Hierbei muſs jedoch daran erinnert werden, daſs nach Beobachtungen von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsber., Oktober 1905. 42; C. 1905. II. 1340) im Lemongrasöl sehr kleine Mengen eines Aldehyds vorkommen, der vielleicht das schon wiederholt vermutete, „dritte isomere Citral" darstellt. — Mit dem *Neral* müſste das (zweite) „isomere Citral" identisch sein, dessen Gewinnung im DRP. 118 351 (C. 1901. I. 651) beschrieben ist. — Für die Richtigkeit der oben gegebenen Formeln spricht andererseits der Umstand, daſs die Menge des Nerols, das hiernach als die labilere, zu Ringschlüssen geneigtere Form erscheint, tatsächlich bei allen natürlichen Vorkommen, sowie auch bei den synthetischen Darstellungen hinter der des stabileren Geraniols ganz erheblich zurückbleibt.

Experimenteller Teil. I. Bezüglich der *Umwandlung von Linalool und dessen Estern in Nerol durch saure Agenzien* (Essigsäureanhydrid, Ameisensäure, Eg. + H_2SO_4 u. verd. Mineralsäuren) ergänzt Vf. die Angaben der DRPP. 165894 bis 165896 (C. 1906. I. 423—24) von HEINE & Co. durch ausführliche Mitteilungen über die Rk.-Bedingungen, die Isolierung der Prodd. u. die erzielten Ausbeuten. — II. Für die *Reduktion des Citrals zu Geraniol u. Nerol* diente ein aus Lemongrasöl mit Hilfe der labilen Dihydrodisulfonsäure nach TIEMANN isolierter Aldehyd; als 50 g desselben in 700 g absol. A. gel. und innerhalb zweier Tage langsam 800 g gepulvertes, 5%ig. Na-Amalgam eingetragen wurden, wobei man durch Zutropfen von Essigsäure die Fl. stets sauer erhielt, ergaben sich 12% reines Geraniol, etwa 7% Nerol und einige % *Citronellol*. — III. Die *Oxydation des Nerols zu Citral* wurde mit Chromsäuremischung ausgeführt; zur Isolierung der Aldehyde aus dem so gewonnenen Gemenge diente wiederum die labile Dihydrodisulfonsäure, wobei ein Mitreagieren event. gleichzeitig entstandenen Methylheptenons nicht zu befürchten war; ein Parallelvers. mit reinem Geraniol zeigte, daſs der Prozeſs in beiden Fällen ganz gleichartig verlief, und lieferte Citrale, die sich weder im Geruch, noch in anderen Eigenschaften voneinander unterschieden; das Mengenverhältnis zwischen Citral und Neral wurde jedoch nicht bestimmt. — IV. Die *Überführung des Nerols in Terpinhydrat* wurde nach der von TIEMANN für Linalool und Geraniol ausgearbeiteten Vorschrift durchgeführt; bei Parallelverss. mit Geraniol und Linalool ergab sich das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten zu 1(G) : 5(L) : 8(N), bezw. unter Berücksichtigung des Umstandes, daſs das angewendete Nerol noch etwa 25—30% Geraniol enthielt, die im theoretischen Teil verwertete Relation 1 : 5 : 9. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1780—92. 12/5. [2/5.] Dresden. — Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) STELZNER.

H. v. Soden und **W. Treff**, *Über die Identität des künstlichen und natürlichen Nerols*. Bei ihrer Beweisführung, daſs das von ZEITSCHEL (vgl. das voranstehende Ref.) aus Linalool durch Umlagerung gewonnene Nerol mit dem in einigen äth. Ölen vorkommenden Naturprod. identisch ist, konnten sich Vff. auf den Nachweis beschränken, daſs sich das künstliche, noch geraniolhaltige Nerol in derselben Weise wie das natürliche reinigen läſst, und daſs die Eigenschaften der so erhaltenen Präparate die gleichen sind. — Ein durch Umlagerung von Linalool mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat dargestelltes Rohnerol wurde mit $CaCl_2$ möglichst geraniolfrei gemacht und dann nach der von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 906; C. 1906. I. 1252) gegebenen Vorschrift mit Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin

behandelt. Das Diphenylurethangemisch wurde dann mit PAe. zerlegt, das Nerolurethan verseift, der freie Alkohol über den sauren Phtalsäureester gereinigt und schliefslich mehrfach im Vakuum fraktioniert. Das so erhaltene, im Geruch von natürlichem Nerol nicht zu unterscheidende Präparat war optisch-inaktiv; D^{15}. 0,8812; Kp_{758}. 224—225°, Kp_{25}. 124—125°; F. des Diphenylurethans 52—53°, des Tetrabromids 118—119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1792—93. 12/5. [2/5.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) STELZNER.

Alexander Mc Kenzie u. **Henry Wren**, *Studien über asymmetrische Synthese. V. Asymmetrische Synthesen aus Brenztraubensäure-l-bornylester.* Die Vff. haben die Reduktion des Brenztraubensäure-l-bornylesters durch Aluminiumamalgam studiert und finden, dafs auf diese Weise die Synthese der *l-Milchsäure* gelingt. Aufserdem wurde die Einw. von Magnesiumäthyljodid, Magnesiumisobutyljodid, Magnesiumphenylbromid u. Magnesium-α-naphtylbromid auf denselben Ester untersucht. Die Resultate werden mit den früher (J. Chem. Soc. London **89**. 365; C. **1906**. I. 1613) erhaltenen verglichen und so der Einfluſs festgestellt, den erstens die aktive Menthyl- oder Bornylgruppe u. zweitens die verschiedenen Alkyl- oder Arylhaloide auf den Betrag der *asymmetrischen* Synthese in Bezug auf die resultierenden substituierten Glykolsäuren ausüben.

Brenztraubensäure-l-bornylester, $CH_3 \cdot CO \cdot COOC_{10}H_{17}$. Durch Einleiten von HCl bei 100° in ein Gemisch von Brenztraubensäure u. l-Borneol. Farbloses Öl. Kp_{18}. 143—144°. $D^{19,9}_4$. 1,0467. $[\alpha]_D^{19,9} = -52,4°$. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 107. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 688—96. April. Birmingham. Univ.) POSNER.

August Klages und **Johannes Keseler**, *Über asymmetrisches Diphenyläthylenoxyd.* Vf. hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1969; C. **1905**. II. 130) gezeigt, dafs Methylphenyläthylenoxyd leicht in Hydratropaaldehyd umzulagern ist; inzwischen haben FOURNEAU und TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1458. 1595; **141**. 662; C. **1905**. II. 235. 237. 1628) nachgewiesen, dafs die Isomerisation der Äthylenoxyde durch bestimmte Gesetzmäfsigkeiten beherrscht wird, und dafs auch alkylierte Äthylenoxyde in Aldehyde übergehen, wenn man sie bei Ggw. metallischer Katalysatoren auf höhere Temperaturen erhitzt. — Vff. haben nunmehr das asymm. Diphenyläthylenoxyd dargestellt und es in den Diphenylacetaldehyd umgelagert:

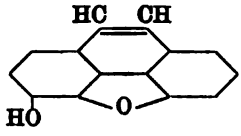
$$(C_6H_5)_2C\!-\!CH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot CHO,$$
$$\quad\diagdown O\diagup$$

über welchen inzwischen auch von BÉHAL und SOMMELET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 307; C. **1904**. I. 1133) eine Mitteilung erschienen ist. — Das *asymm. Diphenylchlorhydrin*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$, bildet sich leicht bei der Einw. von 3 Mol. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Chloressigester; Kristalle aus Lg., F. 66°; ll. in Ä., A., mäfsig l. in Lg.; die Dämpfe reizen die Augenschleimhäute sehr stark. — Reagiert mit alkoh. Diäthylaminlsg. bei 100° unter B. von *Diäthylaminomethyldiphenylcarbinol*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, wobei die Ausbeute jedoch gering ist, da sich gleichzeitig gröfsere Mengen einer N-freien, bei 154—155° schm. Substanz bilden. Das im Vakuum fraktionierte Carbinol erstarrt zu in A. und Ä. ll. Blättern vom F. 49°. — Das Pikrat, $C_{18}H_{23}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, schm. bei 140°. — Durch kurzes Erwärmen mit Natriumäthylatlsg. geht die Chlorverb. in *1,1-Diphenyläthylenoxyd*, $C_{14}H_{12}O$, über; Kristalle aus A., F. 56°; ll. in A., Bzl., Aceton; ist mit Wasserdämpfen flüchtig; riecht stechend; färbt sich an der Luft gelblich und verharzt langsam. — Durch Dest. im Vakuum, ferner durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit konz. Disulfitlsg. geht das Oxyd in *Diphenylacetaldehyd*, $C_{14}H_{12}O$ über; in letzterem Fall

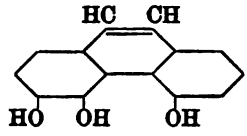
erstarrt die abgekühlte Fl. nach Zugabe von Ä. zur kristallinischen Disulfitverb. des Aldehyds, aus welcher man diesen selbst durch Kochen mit sehr verdünnter Pottaschelsg., besser jedoch durch Zerlegen mit verd. H_2SO_4, gewinnen kann. Schwach riechendes Öl; Kp_9. 166°; D^{21}_4. = 1,1061; n_D^{21} = 1,5920; Mol.-Refr. 59,96. — *Oxim*, $C_{14}H_{13}NO$. Kristalle aus Lg., F. 106°. — *Semicarbason*, $C_{15}H_{15}ON_3$. Nadeln aus A., F. 160°. — *Diphenylacetaldasin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5)_2$, wird durch längeres Schütteln des Aldehyds mit einer schwach angesäuerten wss. Hydrazinsulfatlsg. bereitet; Kriställchen aus A., F. 165°; wl. in A., Ä., Lg. — *Benshydrason des Diphenylacetaldehyds*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot COC_6H_5$. Nadeln, F. 182°; ll. in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1753—56. 12/5. [24/4.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

E. Vongerichten u. O. Dittmer, *Überführung von Morphenol in Trioxyphenanthren.* Die Aufsprengung des O-haltigen Ringes im *Morphenol* (I.) war bisher nur bei der Behandlung des Morphenolmethyläthers mit Na + A. gelungen, die zum Methylmorphol (3-Methoxy-4-oxyphenanthren) geführt hatte. — Versuche, die Sauerstoffbrücke im *β-Methylmorphimethin* auf gleiche Weise zu sprengen, schlugen fehl; dagegen gelang es, durch Verschmelzen des Morphenols mit Ätzkali bei ca. 250° das *3,4,5-Trioxyphenanthren* (II.) zu erhalten. Beim Schütteln der äth. Lsg. des Prod. mit Soda geht nur das 3-wertige Phenol in Lsg., während das unveränderte Ausgangsmaterial im Ä. zurückbleibt. Verb. II. ist in W. weit leichter l.

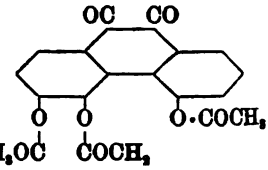
I.



II.



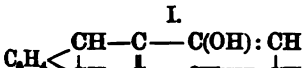
III.

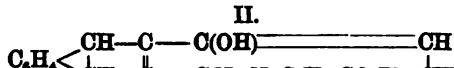


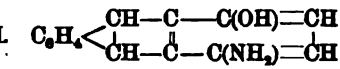
als Morphenol und kristallisiert daraus in Blättchen, die gegen 120° erweichen und bei 148° schm.; ll. in A., Ä., Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot ohne die für Morphenol so charakteristische Fluoreszenz; färbt sich an der Luft allmählich dunkelgrau und in alkal. Fl., ähnlich wie Pyrogallol, rasch intensiv gelbbraun. — Füllt man ein Einschmelzrohr nacheinander mit Trioxyphenanthren (in Methylalkohol gel.), Methyljodid und einer methylalkoh. $NaOCH_3$-Lsg., so hat sich nach 3-stünd. Erhitzen auf 100° das *3,4,5-Trimethoxyphenanthren* gebildet, das man über das Pikrat reinigt. Wetzsteinförmige, oft zu Sternen und Drusen vereinigte Gebilde aus Methylalkohol, die gegen 90° schm. und vom isomeren Methylthebaol ganz verschieden sind. — Pikrat, $C_{17}H_{16}O_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Blättchen aus A.; F. 166°. — Die Oxydationsprodd. des Trioxyphenanthrens kristallisieren schwer u. entstehen nur in geringer Menge. Ebensowenig gelang es, ein kristallisiertes *Acetylderivat* zu erhalten. Das betreffende Prod. blieb harzig oder amorph, lieferte aber bei der Verseifung das Trioxyphenanthren zurück. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entstand aus ihm ein orangegelbes, acetyliertes Chinon, das aus Eisessig nicht direkt kristallisierte, sich aber zum größeren Teil in $NaHSO_3$ löste. Die Fällung dieser Lösung mit H_2SO_4 lieferte braune, kristallinische Körner, in welchen aber offenbar nicht mehr alle 3 Acetylgruppen des *3,4,5-Triacetoxyphenanthrenchinons* (III.) vorhanden sind, denn das so gewonnene Chinon l. sich in alkoh. NaOH mit intensiv violetter Farbe, während das ursprüngliche Chinon hierbei eine karminrote Färbung gab, die aber rasch infolge Abspaltung auch der übrigen Acetylreste in Violett überging. — Da von den Oxyphenanthrenchinonen sich nur das 3-Oxyderivat in Alkalien mit roter Nuance l., so wird wahrscheinlich bei dem

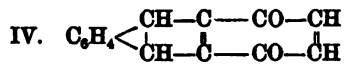
Triacetoxyphenanthrenchinon die in Stellung 3 haftende CH_3CO-Gruppe zuerst abgespalten. — Kattun oder Wolle, die mit Chromoxyd gebeizt sind, werden von dem Trioxyphenanthrenchinon stark rotstichig blau, von Morpholchinon dagegen rein blau angefärbt. — Beim Kondensieren des acetylierten Chinons mit o-Phenylendiamin in Eg. bildete sich ein gelbes, kristallinisches *Asin:* Lsg. in kons. H_2SO_4 intensiv blau, nach dem Verdünnen mit W. karmoisinrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1718—**22**. 12/5. [24/4.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

K. Lagodzinski, *Zur Entdeckung des 1,4-Anthrachinons.* Die Mitteilung von DIENEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 926; C. **1906**. I. 1255) über den gleichen Gegenstand veranlaßt Vf. darauf hinzuweisen, daß er bereits kurz nach der Entdeckung des *1-Anthrols* (I.) durch R. E. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 70; C. **1904**. I. 665) sich mit der gleichen Aufgabe beschäftigt und hierüber auch in einer früheren Publikation (LIEBIGs Ann. **342**. 59; C. **1905**. II. 1593) einige Andeutungen gemacht hat. — Vf. stellte fest, daß sich das 1-Anthrol mit Diazoniumsalzen zu blutroten Azofarbstoffen kombinieren läßt. Wird die so erhaltene *1-Anthranol-p-azobenzolsulfosäure-(4)* (II.) in alkal. oder saurer Fl. mit fein verteilten

I. 

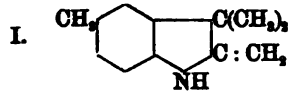
II. 

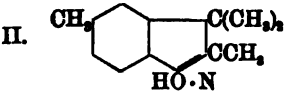
III. 

IV. 

Metallen oder Salzen derselben reduziert, so entsteht das *4-Aminoanthrol-(1)* (III.), wobei allerdings die gleichseitige B. größerer Mengen von gelben bis braunen Nebenprodd. nicht zu vermeiden ist. — Lsgg. des Chlorhydrats dieser Base färben sich mit $FeCl_3$ vorübergehend gelbrot und scheiden nach einiger Zeit das *1,4-Anthrachinon* (IV.) als gelben Nd. ab. Gelbbraune Nadeln aus verd. A., die gegen 208° schm. — Das *α*-Anthrol läßt sich gleich der isomeren *β*-Verb. nitrosieren u. mit Hilfe dieses *2-Nitrosoderivates* in das *1,2-Anthrachinon* umwandeln; letzteres entsteht auf diesem Wege sogar etwas leichter als aus dem 1-Nitroso-2-anthrol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1717—18. 25/5. [April.] Warschau. Polytechn. Institut.) STELZNER.

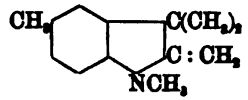
Arthur Konschegg, *Zur Konstitution der aus dem p-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indolinbase.* (Forts. v. Monatsheften f. Chemie **26**. 931; C. **1905**. II. 1183.) Die Base *B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin*, $C_{12}H_{15}N$ (I.) ist nunmehr sicher als sekundär erwiesen; sie gibt ein N-Acetylprod., das sich sehr leicht zur Base zurückverseifen läßt, und dann entstehen — nach

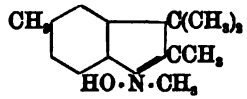
I. 

II. 

PINNER u. FRANZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1539; C. **1905**. I. 1561) ein Charakteristikum einer sekundären Base — bei der Methylierung sowohl das HJ-Salz der tertiären, methylierten Base als auch das HJ-Salz der Ausgangsbase selbst; die Salze der Base leiten sich vielleicht von der Form II. ab, die aus der methylierten Base III. von der Form IV. — *B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin* (I.); HJ-Salz, braunrote Kristalle, sll. in W. — *Acetylverbindung* $C_{14}H_{17}ON$; aus der Base, gelöst in Ä., nicht entwässertem Natriumacetat und wenig überschüssigem Acetylchlorid; ll. in Ä. und A., unl. in W.; sehr leicht verseifbar. — *B-3-Methyl-*

Pr-1-N-methyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin, $C_{12}H_{17}N$ (III.); das Jodid entsteht aus B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin, gelöst in Methylalkohol, bei 14-stünd.

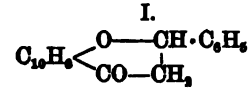
III. 

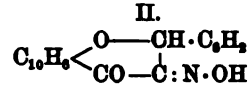
IV. 

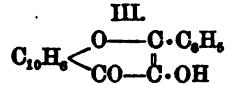
Erhitzen mit CH_3J auf dem Wasserbad; man trennt vom HJ-Salz der sekundären Base durch Fällung der alkoh. Lsg. mit viel Ä. und versetzt mit KOH; farbloses Öl, Kp_{10}. 134°, l. in Ä., A. und SS.; färbt sich an der Luft rot; gibt mit $FeCl_3$ u. HCl ein Doppelsalz. — $C_{12}H_{17}N \cdot HJ$; gelbliche, seidenartig glänzende Nädelchen, F. 228°. — Pikrat; gelbe, durchsichtige Plättchen (aus Bzl.), F. 122°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 247—54. 18/4. [15/2.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

W. Plotnikow, *Über die Verbindungen von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektrisches Leitvermögen in Äthylbromid, Chloroform und Benzol.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1794—1804. 12/5. [20/3.] — C. **1905**. I. 184. 1708; **1906**. I. 368.) PRAGER.

Gertrud Woker, *Über das α-Naphtoflavonol.* Während sich vom Flavon und Flavonol zahlreiche gelbe Pflanzenfarbstoffe ableiten, scheinen die entsprechenden Naphtalinderivate nur zu den Farbstoffen des Lapachoholzes, dem β-Lapachon u. β-Lapachan, in Beziehung zu stehen. — Das *2-Benzalaceto-1-naphtol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, dessen Dibromid v. KOSTANECKI schon 1898 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 705; C. **98**. I. 1189) in Naphtoflavon übergeführt hat, diente auch der Vfin. als Ausgangsmaterial. Kocht man dieses Chalkon 24 Stdn. mit alkoh.-wss. HCl, filtriert von dem roten, harzigen Rückstand ab und behandelt diesen nochmals in gleicher Weise, so erhält man das *α-Naphtoflavonon* (I.) in befriedigender Ausbeute.

I. 

II. 

III. 

Häufig zu Rosetten gruppierte Nädelchen, bei langsamem Erkalten kompakte Prismen, aus A., F. 126°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 orangegelb und bildet eine gelbe oder gelbgrüne Lsg. Die alkoh. Lsg. ist farblos und fluoresziert blauviolett; sind jedoch noch Spuren Chalkon beigemischt, so erscheint die Lsg. gelb bis orange, und die Fluoreszenzfarbe wird durch Komplementärwirkung aufgehoben. — Gibt man zur 40° w. alkoh. Lsg. von I. abwechselnd Amylnitrit und konz. HCl so langsam hinzu, daß die Temperatur der Fl. nicht über 52° steigt, gießt dann in W., extrahiert mit ½%ig. KOH u. fällt mit verd. Essigsäure, so gewinnt man bis 80% des Ausgangsmateriales an *α-Isonitrosonaphtoflavonon* (II.). Letzteres scheidet sich aus der gelbroten, grün fluoreszierenden alkoh. Lsg. in gelben Blättchen, bei ganz langsamem Kristallisieren in würfelähnlichen Prismen, ab; F. 173—174°; in verd. KOH mit orangegelber Farbe ll., in NaOH dagegen wl., da das entstehende Na-Salz von dieser Lauge nur schwierig aufgenommen wird: Färbt sich mit konz. H_2SO_4 purpurn; die von den Kristallen ablaufende Lsg. ist ebenso gefärbt, wird aber auf Zusatz von mehr S. gelb; färbt Co-Beize orange, Ni-, Zn-, Cd- u. Pb-Beize kanariengelb, Mn- u. Cr-Beize schmutzig grüngrau, Fe- u. Cu-Beize bräunlich, die seltenen Erden blaßgelb an. — Beim Zufügen h. 10%ig. H_2SO_4 zur sd. Eg.-Lsg. des Isonitrosoderivates scheidet sich das *Naphtoflavonol* (III.) direkt kristallinisch aus. Irisierende Blättchen, bezw. bei langsamem Ausfallen keilförmige Kristalle, aus A.; F. 210°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelblich, während der Ablauf gelbgrün gefärbt

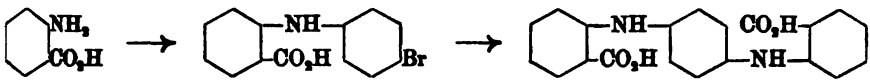
ist u. grün fluoresziert; färbt, da in W. u. A. nur wl., gebeizte Stoffe nur schwach (auf Al-Beize hellgelb) an; das intensiv gelbe Na-Salz ist in W. swl. — *Acetat*, $C_6H_5 \cdot C_{13}H_8O_3(O \cdot COCH_3)$. Dünne Blättchen aus A.; F. 194—195°. — Beim Schütteln von I. mit einer Lsg. von Brom in CS_2 entsteht *α-Bromnaphtoflavonon* (IV.); häufig

IV. $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\text{——}CH\cdot C_6H_5\\ CO\text{—}CH\cdot Br\end{matrix}$ V. $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\text{——}C\cdot C_6H_5\\ CO\text{—}CH\end{matrix}$

zu blumenkohlähnlichen Gebilden gruppierte Kristalle aus A.; F. 134°; ll. in A. — Fügt man zu der h. alkoh. Lsg. 40%ig. NaOH bis zur Trübung, so scheidet die gelbrot gewordene Fl. reichliche Mengen *Naphtoflavon* (V.) aus; schimmernde Blättchen oder lange Nadeln aus verd. A.; F. 154—156°; die farblose Lsg. in kons. H_2SO_4 fluoresziert intensiv grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1649—53. 12/5. [9/4.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

Fritz Ullmann u. **Rudolf Maag**, *Über Chinakridon.* (*Vorläufige Mitteilung. 8. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.*) Aus Anthranilsäure (I.) und p-Dibrombenzol entsteht in Ggw. von Cu-Salzen die *p-Phenylendianthranilsäure* (III.); als Zwischenprod. bildet sich *Bromphenylanthranilsäure* (II.). — Die p-Phenylendian-

I. II. III.



thranilsäure gibt mit H_2SO_4 das Chinakridon (IV.); dieses wird zu dem rotgefärbten Chinhydroakridin reduziert, das blaue Salze bildet und zu einem gelben, dem von NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 76) beschriebenen isomeren Chinakridin oxydiert wird. — Man erhitzt 9 g Anthranilsäure, 7,7 g Dibrombenzol, 9 g K_2CO_3, 0,3 g Cu_2Cl_2, 0,2 g Naturkupfer und 15 ccm Amylalkohol unter Rückfluß auf 140 bis 150°, verdünnt nach beendigter Umsetzung mit W., filtriert die Lsg. nach dem Verjagen des Amylalkohols von dem besonders bei zu hoher Einwirkungstemperatur erhaltenen *Diphenyl-p-phenylendiamin*, $C_{18}H_{16}N_2$, ab u. fällt in dem Filtrat die SS. mit HCl. Durch Lösen des Gemisches in sd. A. und NH_3 und Fällen mit Eg. in der Siedehitze wird die *p-Phenylendianthranilsäure* (III.) erhalten. Silberglänzende, grünliche Blättchen aus Pyridin, färben sich bei 276° dunkel, schm. bei 286° unter Zers., fast uml. in A., Ä., Aceton, Bzl. und Lg., wl. in sd. Anilin und Nitrobenzol, ll. in sd. Pyridin mit grüner Farbe; die rotviolette Lsg. in kons. H_2SO_4 färbt sich mit Salpeter oder $K_2Cr_2O_7$ kirschrot. — Aus dem Filtrate der Phenyldianthranilsäure wird durch Einengen und Fällen mit W. die *p-Bromphenylanthranilsäure* (II.) gewonnen. Gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl.-Lsg., F. 182°; ll. in der Wärme in Bzl., A., Ä. u. Eg.; uml. in W. und Lg. Die schwach blaugefärbte Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Erhitzen gelbgrün und fluoresziert dann blaugrün (Akridonbildung). — Die S. gibt mit Anthranilsäure, K_2CO_3, Cu_2Cl_2 u. Amylalkohol die Phenylendianthranilsäure. — Beim Erwärmen der Lsg. von 17 g Phenylendianthranilsäure in 340 ccm kons. H_2SO_4 auf 98—100° entsteht das *Chinakridon* (IV.). Gelbe Nadeln aus alkoh. KOH durch W., F. 394°;

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$

swl. in sd. Chlf., Bzl. und Toluol, ll. in sd. Anilin, sd. verd. Essigsäure und Eg.; wl. in sd. A., reichlich auf Zusatz von starker Alkalilauge mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. Die gelbgefärbte und blaugrün fluoreszierende Lsg. in kons. H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 dunkler unter gleichzeitigem Verschwinden der

Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1693—96. 12/5. [21/4.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. Bernthsen, *Über die chemische Natur des Methylenazurs.* Das *Methylenazur* ist kürzlich von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1403; C. **1906**. I. 1667) als Dimethyl-, bezw. Trimethylthioninchlorid erkannt worden. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit **Lohse u. Villiger** ausgeführten Unterss. bestätigen dieses Resultat. — Man erhält Methylenazur leicht in guter Ausbeute, wenn man Methylenblau in verd. wss. Lsg. mit sauren Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumdichromat und H_2SO_4, in der Wärme behandelt, so lange, bis der Farbstoff in k., verd. wss. Lsg. mit Alkali vollständig gefällt wird.

Gelegentlich der Unters. wurde auch das *Diphenylaminsulfon*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\SO_2\end{matrix}>C_6H_4$, durch Erhitzen von Methyldiphenylaminsulfon mit HJ dargestellt. Nadeln aus Xylol, F. 257—259°, ll. in A., wl. in KW-stoffen. Durch Einw. von Salpetersäure wird das Diphenylaminsulfon nitriert, die durch Reduktion der Nitroverb. entstehende Base liefert aber mit $FeCl_3$ kein dem Thionin oder Methylenazur ähnliches Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges **39**. 1804—9. 12/5. [20/4.].) PRAGER.

Br. Pawlewski, *Über die Synthesen der Ketochinazolinderivate.* Wie Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 130; C. **1905**. I. 459) nachwies, liefern monoalkylierte Harn- u. Thioharnstoffe bei der Kondensation mit Anthranilsäure 3-Alkyl-2,4-diketo-, bezw. -2-thio-4-ketotetrahydrochinazolinderivate; KUNCKELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1213; C. **1905**. I. 1262) bestätigte dieses Resultat und fügte hinzu, daſs auch Diphenylharnstoff mit Anthranilsäure ein Monophenyldiketochinazolin bildet. Diese Beobachtung scheint nun für dialkylierte Harnstoffe ganz allgemein zuzutreffen, denn beim Erhitzen von *symm. Allylphenylthioharnstoff* mit o-Aminobenzoesäure auf 140° entstand unter Abspaltung von W. und Allylamin das bereits bekannte, bei 304—305° schm. *3-Phenyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* (I.). — Das gleiche Prod. ergab sich, als Anthranilsäure mit einem komplizierteren Thioharnstoff, dem *Hydrazindicarbonthiophenylimid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, erhitzt wurde. — Zu isomeren *N*-Alkylthioketochinazolinen gelangte Vf., indem er einerseits seine eigene, andererseits die MAC COYsche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1688; C. **1897**. II. 411) anwandte. Als molare Mengen Anthranilsäure und *Thiosinamin* (*N-Allylthioharnstoff*) auf 150—160°, schlieſslich noch ½ Stde. auf 170—180°, erhitzt wurden, entstand *3-Allyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* (II.); rechtwinklige, rhombische oder auch unregelmäſsige Blättchen vom F. 303—304°. — Geht bei der

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\cdot C_6H_5\\NH-CO\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\cdot C_3H_5\\NH-CS\end{matrix}$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}NH\\N(C_3H_5)-CS\end{matrix}$

Einw. von Hydroperoxyd auf die schwach alkal. Lsg. in *3-Allyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, über; derbe Nadeln aus A.; F. 276—278°. — Von MAC COY, später auch von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 882; C. **1904**. II. 672) ist gezeigt worden, daſs Anthranilsäure und Phenylsenföl sich zu 3-Phenyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin kondensieren; die Rk. mit Allylsenföl, die bei 135° beginnt u. bei 170—180° zu Ende geführt wird, nimmt aber einen anderen Verlauf: Aus der Aminobenzoesäure allein tritt W. aus, das Senföl spaltet sich teilweise, bezw. lagert sich um, und man erhält *1-Allyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* (III.); Säulchen aus A.; F. 208—210°. — Wird von H_2O_2 in *1-Allyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, umgewandelt; unregelmäſsige Blättchen aus A.; F. 187 bis 189°. — Entsprechend früheren Beobachtungen zeigten nur die Diketoderivate Fluoreszenz; im Einklang mit älteren Erfahrungen von BUSCH (J. f. pr. Chem. [2]

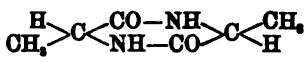
52. 121; C. 95. I. 637) wurde durch die Alkylierung der NH-Gruppe in Stellung 1 der F. der Prodd. erheblich erniedrigt. — Mit o-Tolylsenföl reagiert die Anthranilsäure wieder n. unter B. von *3-o-Tolyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{12}ON_2S$; Blättchen aus A.; F. 270—271°. — Wird von H_2O_2 in *3-o-Tolyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, umgewandelt; Blättchen aus A.; F. 254—255°, während BUSCH 241—242° beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1732—36. 12/5. [27/4.] Lemberg.) STELZNER.

Emil Fischer u. **Karl Raske**, *Beitrag zur Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine.* (Vgl. LIEBIGs Ann. **340**. 180; C. **1905**. II. 310.) Bei Abkömmlingen der aliphatischen Aminosäuren ist die Existenz der beiden der Theorie nach möglichen voneinander verschiedenen, inaktiven Formen von Diketopiperazinen, $RCH\langle^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}\rangle CHR$, bisher nicht beobachtet worden. Ihr Nachweis gelingt, wenn man die beiden stereoisomeren α-Aminobutyryl-α-aminobuttersäuren (*A* u. *B*) durch Behandlung der Ester mit alkoh. NH_3 in die Diketopiperazine verwandelt, nicht, wie früher geschehen, durch Schmelzen der Dipeptide selbst. Die beiden Isomeren seien vorläufig durch die Bezeichnung *A* u. *B* unterschieden; beim Schmelzen gehen sie bis zu einem Gleichgewichtszustand ineinander über, das früher beschriebene Anhydrid ist wahrscheinlich ein Gemisch aus beiden Formen. Beim Aufspalten mit verd. wss. Alkali gehen beide Diketopiperazine fast ausschliefslich in dasselbe Dipeptid (*A*) über, so dafs man im Stande ist, das Dipeptid *B* über das Anhydrid in Dipeptid *A* überzuführen. Welches von beiden Anhydriden die racemische cis-Form ist, mufs noch unentschieden bleiben. — Von den *Diketopiperazinen aus Alanin* waren bis jetzt das aktive d-Alanylanhydrid u. ein inaktives Anhydrid (E. FISCHER, KAUTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2395; C. **1905**. II. 543) bekannt, welch' letzteres anscheinend die Racemform ist. Zur Darst. der Mesoform wurde l-α-Brompropionsäure mit aktivem d-Alanin gekuppelt, das Prod. mit NH_3 behandelt u. das bisher unbekannte l-Alanyl-d-alanin mittels des Esters in Anhydrid verwandelt; letzteres ist optisch gänzlich inaktiv u. gibt mit wss. Alkalien völlig inaktive Aufspaltungsprodd.; es bildet eines der wenigen Beispiele, in denen ein optisch-aktives System durch einfache chemische Verwandlung in eine nicht spaltbare inaktive Mesoform mit der gleichen Anzahl von asymmetrischen C-Atomen übergeht. Noch gar nicht dürfte beobachtet sein, dafs optische Aktivität durch Ringschlufs vernichtet werden kann. — Von Alanin sind bis jetzt bekannt zwei optisch-aktive Dipeptide, d-Alanyl-d-alanin und l-Alanyl-d-alanin, ferner ein inaktives Prod. (aus dem alten inaktiven Anhydrid durch Aufspaltung entstanden), das, falls es einheitlich ist, nach seinem Verhalten gegen Pankreassaft wahrscheinlich die Racemverb. von d-Alanyl-d-alanin u. l-Alanyl-l-alanin vorstellt; vom Anhydrid des Alanins kennt man nunmehr die reine aktive d-Verb., die reine inaktive trans-Verb. und das alte inaktive Anhydrid, welches aber, wie alle direkt aus racemischen α-Aminosäuren oder deren Estern bei hoher Temperatur erhaltenen Diketopiperazine, möglicherweise nicht homogen ist.

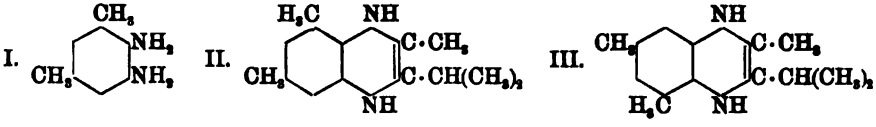
Experimenteller Teil. *α-Aminobutyryl-α-aminobuttersäure;* Verb. *A*; entsteht aus α-Aminobuttersäureanhydrid *A* oder auch *B* und wss. NaOH bei 37°. — F. 265—268° (272—275° korr.). — Verb. *B*; F. 253—255° (260—262° korr.). — Der *Äthylester* von *A* (farbloser Sirup) entsteht in Form des HCl-Salzes (farbloser Sirup, ll. in W.) aus der Säure, absol. A. und trockenem HCl-Gas; das Salz wird mittels K_2CO_3 u. NaOH unter Abkühlung zerlegt; er geht bei längerem Stehen oder, wenn man das HCl-Salz des Esters, das man aus 15 g Säure *A* hergestellt hat, im Gemisch mit wenig absol. A. in 400 ccm stark gekühltes alkoh. NH_3 einträgt u. noch 100 ccm alkoh. NH_3 zugibt, in *α-Aminobuttersäureanhydrid, Diäthyldiketopiperazin,*

$C_6H_{14}O_2N_2$, Verb. *A*, über; zentimeterlange, schmale, schräg abgeschnittene Tafeln oder rhombenähnliche Blättchen (aus 40 Tln. h. W.), F. 270—271° (277—278° korr.) zu einer schwach bräunlichen Fl., hat schwach bitteren Nachgeschmack; 100 g W. lösen bei 20° 0,32 g, bei 24° 0,33 g. — Verb. *B*. Darst. wie bei *A*, aber aus der *α*-Aminobutyryl-*α*-aminobuttersäure *B*; zentimeterlange, dünne, schräg abgeschnittene, schlecht ausgebildete Prismen (aus alkoh. NH_3), büschel- u. sternförmig verwachsene Nadeln (aus W.), F. 259—260° (266—267° korr.) zu einer schwach bräunlichen Fl.; 100 g W. lösen bei 20° 0,91 g bei 24° 1,03 g.

l-Brompropionsäure; bei ihrer Darst. (E. FISCHER u. WARBURG, LIEBIGs Ann. **340**. 171; C. **1905**. II. 308) entfernt man das nach dem Luftdurchblasen noch verbleibende Br besser mit schwefliger S. als mittels Hg u. trocknet die äth. Lsg. mit $CaCl_2$ statt mit Na_2SO_4. — *l-Brompropionyl-d-alanin;* beim abwechselnden Eintragen von 14 g l-Brompropionylchlorid und 100 ccm gekühlter $^1/_{10}$-n. NaOH in 7,3 g d-Alanin, gelöst in 82 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH nahe der Gefriertemperatur der Lsg.; kristallinisch aus 4 Tln. W., die nicht ganz reine Verb. hat F. 165° unter Gasentw. und Bräunung, $[\alpha]_D$ = —60,4 bis —63,6°; sll. in Methylalkohol, l. in A. u. Aceton, wl. in Essigester und Ä., fast unl. in PAe. — *l-Alanyl-d-alanin*, $C_6H_{12}O_3N_2$ = $NH_2CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)CO_2H$; man löst 7 g l-Brompropionyl-d-alanin in 35 ccm wss. NH_3 von 25% u. bewahrt 4 Tage bei 25° auf; man erhält eine gelbe, sirupöse, alkohollösliche Modifikation, welche bei mehrmaligem Verreiben und Verdampfen mit absol. A. in die in A. fast unl. farblose Modifikation übergeht; diese verwandelt sich beim Reinigen mittels h. W. und absol. A. zum Teil in die alkohollösliche Form zurück. — Die feste Form bildet schmale, lanzettförmig zugespitzte, fast geschmacklose Blättchen, F. 262—263° (269—270° korr.) unter geringer Gasentw. zu einer schwach gelben Fl. (unter B. eines Anhydrids?); $[\alpha]_D^{20}$ = —68,22 bis —68,5 ± 0,4; sll. in W.; swl. in A., fast unl. in Ä. u. PAe., die wss. Lsg. reagiert schwach sauer, die alkal. Lsg. färbt sich mit Cu-Salz rein blau. — Cu-Salz; kristallinische oder hellblaue, amorphe Masse (aus h. A. + Ä.), sll. in W., l. in h. A. — *trans-Alaninanhydrid*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (s. nebenstehend); man führt l-Alanyl-d-alanin mittels absol. A. und HCl-Gas in das HCl-Salz des Äthylesters über und läßt dieses mit bis zur Lsg. des entstehenden Nd. nötigen Mengen von kaltem, ammoniakal. NH_3 20 Stunden stehen; große, sechsseitige, rhombisch holoedrische Tafeln mit Zuschärfungen der Kanten durch Domen und Pyramiden (nach F. v. WOLFF) aus h. W.; F. 270—271° (277—278° korr.) zu einer gelblichen Fl., swl. in k. W., l. in 10 Tln. h. W., wl. in A., optisch-inaktiv, gibt mit wss. NaOH optisch-inaktives Alanylalanin. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 371—83. 19/4. [5/4.*].) BLOCH.



John B. Ekeley, *Über ein zweites α,δ-Dihydrochinoxalin.* Durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit *Aceton* oder *Mesityloxyd* mittels HCl-Gas haben EKELEY und WELLS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2259; C. **1905**. II. 496) das erste *α,δ*-Dihydrochinoxalin gewonnen; bei Verss., diese Methode auf andere aromatische o-Diamine auszudehnen, gaben o-Toluylendiamin und p-Äthoxy-o-phenylendiamin dem Vf. negative Resultate, dagegen ließ sich im *1,2,3,5-o-Xylylendiamin* (I.) eine Base



auffinden, welche unter den schon bekannten Bedingungen analog reagierte. Die

erhaltene Verb. $C_{14}H_{20}N_2$, für welche noch die Wahl zwischen den Formeln II. u. III. bleibt, ist als demgemäfs *2,6,8(2,5,7)-Trimethyl-3-isopropyl-1,4-dihydrochinoxalin* zu bezeichnen. Gelbe Nadeln aus wss. Aceton; F. 82—83°; ll. in SS. und organ. Solvenzien. — Leitet man in die äth. Lsg. der Base trocknes HCl-, bezw. HBr-Gas ein, so fallen zunächst gelbe Monohalogenhydrate aus, die aber bald in die weifsen Dihalogenhydrate der Zus. $C_{14}H_{20}N_2 \cdot 2HHlg$ übergehen; Chlf.-Lsgg. der Base werden durch HCl- und HBr-Gas rasch in einen dicken, stärkekleisterähnlichen Brei verwandelt, der kolloidale Lsgg. der schon erwähnten Salze darstellt. Fügt man W. hinzu, so nimmt die kolloidale Lsg. die Form einer Kugel an, und durch die schützende Chlf.-Hülle werden die Kerne mehrere Tage vor der Auflösung bewahrt. — Pikrat, $C_{14}H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. — Die konz., wss. Lsgg. der Salze sind farblos, werden aber beim Verdünnen infolge von Dissociation gelb; dieser Farbenumschlag ist so scharf, dafs bei der Titration mit Alkalien ein Zusatz von Indikatoren entbehrlich wird. — Im Unterschied zu der Base aus o-Phenylendiamin wird die Verb. $C_{14}H_{20}N_2$ durch H_2PtCl_6 nicht gefällt, da das Pt-Doppelsalz ebenso wie die anderen, oben erwähnten Salze in W. sll. ist. — KNO_2 fällt aus einer essigsauren Lsg. des Trimethylisopropyldihydrochinoxalins eine *Nitrosoverb.* als strohgelben Nd., der bald hellgelb und gummiartig wird. — Aus alkoh. Lsgg. der Base scheidet Kupfersulfat einen hellgrünen, beim Erwärmen schwarz werdenden Nd. aus, während die $HgCl_2$-Fällung weifs ist, aber allmählich gelb wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1646—49. 12/5. [4/3.] Univ. von Colorado.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

A. D. Hall und **C. G. T. Morison**, *Über die Funktion der Kieselerde in der Ernährung von Cerealien. I. Teil* (vgl. auch Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 1; C. **1906**. I. 153 und Proceedings Chem Soc. **22**. 11; C. **1906**. I. 1454). Kieselerde, obgleich kein wesentlicher Bestandteil der Pflanzennahrung, spielt doch eine Rolle bei der Ernährung der Cerealien, die, wie Gerste, normalerweise beträchtliche Mengen SiO_2 in ihrer Asche enthalten. Der Effekt einer Zufuhr von l. Silikat äufsert sich in der erhöhten und früheren B. von Korn und ist demnach ähnlich der Wrkg. von Phosphorsäure. Kieselerde wirkt, indem sie eine vermehrte Assimilation von Phosphorsäure, auf die die beobachteten Wrkgg. zurückzuführen sind, von seiten der Pflanzen anregt. Es spricht nichts dafür, dafs die Kieselsäure innerhalb der Pflanze eine intensivere Nutzbarmachung der Phosphorsäure, die bereits assimiliert wurde, hervorruft, oder sie selbst eine Wanderung der Nahrungsstoffe von dem Halm zu dem Korn fördert. Der Sitz der Wrkg. ist innerhalb der Pflanze und nicht in dem Boden. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 455—75. 18/5. [1/2.*] Lawes Agricultural Trust Committee.) RONA.

Max Müller, *Untersuchungen über die bisher beobachtete eiweifssparende Wirkung des Asparagins bei der Ernährung.* Die Verss. ergeben, dafs die Pansenbakterien das *Asparagin* als N-haltige Nahrung den Eiweifskörper anfangs vorziehen; demnach wirkt Asparagin eiweifsschützend und erhaltend. Die Pansenmikroben haben ferner die Fähigkeit, sowohl Asparagin als auch weinsaures Ammonium zur Synthese höherer molekularer N-haltiger Körper zu verarbeiten, die sich gewissen Fällungsmitteln gegenüber wie Pepton und Reineiweifs verhalten. Diese aufserhalb des Tierkörpers gemachten Beobachtungen lassen sich zum grofsen Teil auf die Verdauungsvorgänge der Herbivoren, namentlich der Wiederkäuer übertragen u. stützen die von ZUNTZ aufgestellte Hypothese (PFLÜGERS Arch. **49**. 483) der von den ll. Amiden ausgeübten Ablenkung der Mikroorganismen von der Zerstörung des vor-

handenen Eiweifses und zeigen aufserdem, dafs die von den Bakterien aufgebauten Eiweifskörper nur zum geringen Teile als Körperplasma aufzufassen sind, während der gröfste Teil wahrscheinlich als Stoffwechselprod. von den Mikroben in den Nährboden ausgeschieden wird. Mittels Pansenmikroben kann man in geeigneter Nährlsg. aus Ammoniaksalzen eiweifsähnliche Körper gewinnen; diese Eiweifsmengen weisen auf eine ganz beträchtliche Eiweifsfabrikation hin, die wahrscheinlich die ganze Ernährung mehr oder weniger günstig zu beeinflussen vermag. — Beim Verfüttern dieser von Pansenmikroben aufgebauten Eiweifskörper an eine Hündin wurde eine Nährwrkg. gefunden, die derjenigen des im Parallelvers. verfütterten Blutalbumins als mindestens ebenbürtig zur Seite steht, soweit N-Umsatz u. das Lebendgewicht des Tierkörpers allein darüber zu entscheiden vermag. (PFLÜGERs Arch. **112**. 245 bis 291. 7/5. Berlin. Zootechn. Inst. der kgl. landw. Hochschule.) RONA.

Arthur Scheunert, *Beiträge zur Kenntnis der Zelluloseverdauung im Blinddarm und des Enzymgehaltes des Caecalsekretes.* Die Verss. ergaben, dafs die aus dem alkal. Caecuminhalt des Pferdes, des Schweines und des Kaninchens zu gewinnende Fl. Zellulose in nicht unerheblicher Menge löst. Durch Kochen geht diese Fähigkeit verloren; durch Fällen mit A. konnte daraus ein Zellulose lösender Nd. nicht gewonnen werden. Die Menge der gel. Zellulose hängt von dem Reichtum an Mikroorganismen, von der Dauer der Einw. u. von der Quantität der zu den Digestionsverss. benutzten Caecalfl., sowie von der Art u. der Herst. der Zellulose ab. Die an Mikroorganismen reiche Caecalfl. löst mehr Zellulose als die an Mikroorganismen arme, aber auch bei völliger Abwesenheit dieser werden noch gewisse Mengen von Zellulose gelöst. Die aus dem sauren Caecalinhalte gewonnene Fl. löst nur sehr wenig Zellulose. — Wasser und 1% Sodalsg. vermögen unter denselben Versuchsbedingungen Zellulose nicht zu lösen, in den in Frage kommenden Nahrungsmitteln ist ein Zellulose lösendes Enzym nicht vorhanden, auch war in den Extrakten u. Sekreten der Caecalschleimhaut u. der Caecaldrüsen ein Zellulose lösendes Enzym nicht zugegen. Die Blinddarmfl. enthält ein proteolytisches, ein amylolytisches, ein Milchsäure- und ein invertierendes, aber kein lipolytisches Ferment. Im Sekret, bezw. Extrakt der Caecalschleimhaut ist dagegen kein proteolytisches Enzym vorhanden, sondern ein schwach wirksames, saccharifizierendes Enzym. Dextrose wird in Milchsäure gespalten. Erepsin und Enterokinase sind darin nicht enthalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 9—26. 19/5. [29/3.] Dresden. Physiol.-chem. Abt. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Arthur Scheunert u. Walther Grimmer, *Zur Kenntnis der in den Nahrungsmitteln enthaltenen Enzyme und ihrer Mitwirkung bei der Verdauung.* Die Unterss. bezweckten die Mitwirkung der Nahrungsmittelenzyme bei den Verdauungsvorgängen in Magen u. Darm festzustellen. Als die Hauptergebnisse derselben seien folgende hervorgehoben. In vielen Nahrungsmitteln, wie Hafer, Mais, rohe Kartoffeln, Reis, Erbsen, Gerste, Roggen, Weizen, Roggenstroh, Wiesenheu, Lupinenkörner, Buchweizen, Wicken, Pferdebohnen, befindet sich mindestens ein durch Siedehitze zerstörbares, bei Bluttemperatur Stärke zu Dextrinen und Zuckerarten abbauendes Ferment. Ein grofser Teil der im Magen unserer Haustiere ablaufenden Vorgänge ist auf die Wrkg. dieser Nahrungsmittelenzyme zurückzuführen. Gewisse Nahrungsmittel, wie Hafer, Mais, besitzen amylolytische Enzyme, die befähigt sind — im Gegensatz zum Ptyalin — Stärke bei einer relativ hohen (0,2%) HCl-Konzentration zu verzuckern. Das Vorhandensein eines Milchsäurefermentes in oder an den Nahrungsmitteln ist durch die Verss. ebenfalls als erwiesen zu betrachten. — In Hafer, Mais, Pferdebohnen, Lupinen, Wicken u. Buchweizen konnte das Vorhandensein mindestens eines proteolytischen Enzyms nachgewiesen werden, das in den Nah-

rungsmitteln enthaltene Eiweifskörper bei Bluttemperatur zu peptonisieren vermag. Diese Enzyme wirken teilweise nur bei alkal. oder saurer Rk., teilweise ist die Rk. des Verdauungsgemisches auf sie ohne Einfluſs. Ein zelluloselösendes Enzym konnte in keinem daraufhin untersuchten Nahrungsmittel nachgewiesen werden. Auch bei der Darmverdauung kommt die die Verdauung fördernde Mitwirkung der Nahrungsenzyme in Betracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 27—48. 19/5. [29/3.] Dresden. Physiol.-chem. Abt. d. sächs. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Paul Mey, *Zur Kenntnis der Pepsinverdauung.* Die Verss. zeigen, daſs man mit Hilfe der Tanninmethode (vgl. KUTSCHER und LOHMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 383; C. **1906**. I. 195) die bei der Pepsinverdauung gebildeten Albumosen bis auf Spuren beseitigen kann. Dagegen scheinen bei der Pepsinverdauung auch reichliche Mengen peptonartiger Körper, die mit Tannin keine wl. Verbb. eingehen und daher durch dieses Fällungsmittel sich nicht entfernen lassen, zu entstehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 81—84. 19/5. [15/4.] Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Leopold Nathan u. **Willy Fuchs**, *Über die Beziehungen des Sauerstoffs und der Bewegung der Nährlösung zur Vermehrung und Gärtätigkeit der Hefe.* Nach Wiedergabe der das Thema betreffenden Literatur berichten Vff. über ihre eigenen Verss., die sie in sogen. Hansenapparaten vornahmen. Im Einklang mit BUCHNER (Zymasegärung, München 1903) fanden Vff., daſs die reichliche O-Zufuhr keinen erweislich günstigen Einfluſs auf die Gärtätigkeit der Hefe ausübt, sondern nur deren Sprofstätigkeit anregt. In einer O-freien Nährlsg. kann geringe O-Zufuhr die Hefe zu neuer Gärtätigkeit anregen, ohne daſs Sprossung beobachtet werden konnte. Gleichmäſsige, zweckentsprechende Bewegung der Nährfl. beschleunigt die Gärung durch Erzeugung groſser Kontaktflächen zwischen Würze und Hefe und erzeugt eine vermehrte Menge gut genährter, kräftiger Hefe. Das von einer Nährlsg. absorbierte O-Quantum ist ein Vielfaches der zur Vergärung nötigen Menge. Es kann durch Verminderung der Lüftung, bezw. der O-Abgabe der Nährfl. die durch die Bewegung stärkere Vermehrung paralysiert und auf der Normalen erhalten werden. Die Vergärung geht dann in kurzer Zeit ohne groſsen Extraktverlust an die Hefe vor sich. Die bei der Gärung entstandene CO_2 ist im Stande, die Sprofstätigkeit um ein geringes zu vermindern; dagegen hat sie keinen Einfluſs auf die Gärtätigkeit der Zellen bei genügender Ernährung derselben. Die Hefe stellt bei einer über eine Grenze hinausgehenden, dauernden Erschütterung ihre Gär- und Sprofstätigkeit ein und stirbt ab. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 226—34. 14/4. 243—52. 20/4. 282—89. 4/5. 299—304. 12/5. 312—21. 18/5.) PROSKAUER.

Roman Gloger, *Kalium tellurosum in der Medizin und Hygiene.* Die Verwendung von Kaliumtellurit zum Nachweis von Bakterien, bezw. der Sterilität in fl. und festen Nährböden nach GOSIO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 188; Z. f. Hyg. **51**. 65; C. **1905**. II. 922; **1906**. I. 68) ist nur dann sicher, wenn Bakterien anwesend sind, die aus den organischen Verbb. des Nährbodens H_2S absondern; die GOSIOsche Rk. kann mit der Wrkg. des letzteren auf die Tellurverbb. und mit deren Reduktion erklärt werden. Der auffallende graue, braune oder schwarze Nd. hängt nicht nur von der Sättigung des gebrauchten Tellurits ab, sondern auch von den Eigenschaften der zu prüfenden Kultur, sowie von der Rk. u. Zus. des Nährbodens. Kaliumtellurit gibt keine Rk. in Ggw. von latenten, wenn auch lebendigen Bakterien, und eben dieser Umstand verringert die An-

wendung des Mittels. In festen und fl. Nährböden gaben folgende Mikroben mehr oder weniger deutliche Resultate: Vibrio cholerae asiat., Proteus vulg., Bakt. coli com., Bac. typhi abdom., Vibrio Metschnikowi, berolinensis, phosphorescens, Bac. cholerae gallinarum, lactis aërogenes, cyanogenes (schwache Rk.), fluorescens non liquef. (schwache Rk.), Bakt. proteus Zopfi, Bac. typhi murium, pyocyan., Sarcina lutea, Bakt. paratyphi, suipestifer, Bac. suisepticus, rubefaciens, pyogenes, Micrococ. pyogenes aureus und citreus. Positive Rkk. gaben auch: Penic. glaucum, Oidium albicans, Asperg. fumigatus, Mucor mucedo. Negativ verhielten sich: Bac. tuberculosis hominis, pseudotuberculosis Pfeiffer, lactici, Spirillum rubrum, aufserdem in der ersten Periode ihrer Entw. auch Bac. diphtheriae und pseudodiphtheriae. Die Ergebnisse stimmen demnach nicht vollständig mit denen Gosios überein. — Auch kann eine Reduktion des Tellurits ohne Bakterien, nur durch chemische Vorgänge bewirkt, auftreten.

Für die Zwecke der Bakteriendifferenzierung sowohl auf Platten, als auch in Probiergläsern hat das Kaliumtellurit keinen gröfseren Wert als alle anderen Indikatoren. Zur Prüfung von Desinfektionsapparaten kann es wegen des Einflusses der hohen Temperatur nicht verwendet werden, dagegen wohl bei der Prüfung der Wrkg. von Desinfektionsmitteln durch eine H_2S ausscheidende, in einem durch hohe Temperaturgrade zu desinfizierenden Raum gestellte Kultur (besonders Proteus). Eine geringe Bedeutung hat die Rk. bei Unters. auf Bakteriurie, weil sie erst nach mehreren Tagen eintritt, u. Bakterien, nachdem sie sich im Harn schon aufserhalb des Organismus vermehrt hatten, die positive Rk. sogar in solchen Fällen geben können, wo keine wirkliche Bakteriurie besteht. Die Prüfung der Sterilität der Nährböden und der Mittel zur subkutanen Injektion durch das Tellurit ist eine unsichere. Bei Ggw. von Traubenzucker wird durch die entstehenden Gärprodd. die Rk. empfindlicher. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 584—90. 8/2. Lods. Chem.-bakt. Lab. von Serkowski.) Proskauer.

T. A. Venema, *Über eine Anreicherung von Bakterium coli im Wasser.* Das Verf. beruht auf dem zuerst von Ringeling zur Anreicherung der Colibakterien in Milch benutzten (Tijdschr. v. toegep. Hyg. **1903**. 367). Das W. wird mit saurer Bouillon bei 37° 16 Stunden stehen gelassen. Die zum Wachstum gelangten Bakterien werden auf Drigalski-Conradischen und Endoplatten isoliert u. mit Hilfe aller Merkmale als Colibakterien identifiziert. Je nach dem Ursprung des W. kann man 0,1—5 ccm u. noch mehr auf 50 ccm saurer Bouillon für die Probe anwenden. Die Temperatur von 37° eignet sich besser für diesen Zweck als die von 46°, welche Eijkman für sein Verf. empfiehlt. Vf. fand in 85% der untersuchten Flufswässer Bakt. coli an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 600—7. 8/2. Strafsburg. Hyg. Inst.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Christian, *Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds in statu nascendi.* Bonjean (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 50; C. **1906**. I. 396) hat die desinfizierende Wrkg. von H_2O_2 mit derjenigen von CaO_2 verglichen und die Überlegenheit des letzteren dem ersteren gegenüber festgestellt. Vf. prüfte diese Angaben nach, zieht aber aus dem Ausfall seiner Verss. den Schlufs, dafs der Desinfektionseffekt mit dem H_2O_2-Gehalt in keiner Beziehung steht, während er sich proportional dem nachweisbaren Kalkgehalt verhält. Damit dürfte bewiesen sein, dafs der Hauptanteil an der Wrkg. des CaO_2 dem $Ca(OH)_2$ zukommt u. nicht dem entstehenden H_2O_2. Mit der Versuchsanordnung Bonjeans

kann also die Hypothese von der stärkeren Wrkg. des H_2O_2 in statu nascendi nicht glaubhaft gemacht werden. Ob die Hypothese richtig ist oder nicht, darüber gaben die Unterss. noch keinen endgültigen Aufschluſs; dazu wird man einen Körper verwenden müssen, der H_2O_2 abzuspalten vermag, ohne daſs ein so stark desinfizierendes Nebenprod. wie $Ca(OH)_2$ entsteht. (Vgl. hierzu HEISCH, v. LEUTHOLDs Gedenkschrift **1**; C. **1906**. I. 1671.) (Hygien. Rdsch. **16**. 409—13. 15/4. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Guido Timeus, *Die der Stadt Triest gelieferte Milch und die Vorkehrungen zur hygienischen Kinderernährung.* (Vgl. Vf., C. **1904**. I. 202.) Im ersten Teil der umfangreichen Arbeit macht Vf. Mitteilungen über die Versorgung von Triest mit Milch, die in hygienischer Beziehung viel zu wünschen übrig läſst. Der Konsum beträgt in Triest pro Kopf etwa 88 l Milch im Jahre, in Deutschland etwa 87,75 kg mit 5 kg Butter u. 5,13 kg Käse. Vf. macht Vorschläge zur Besserung der Triester Verhältnisse in sanitärer Hinsicht, zur Hebung der Viehzucht u. Milchgewinnung. Der zweite Teil der Arbeit enthält in zahlreichen Tabellen die Analysen Triester Milchproben. Bei 533 Stallproben fand Vf. D^{15}. der Milch 1,0287—1,034, Mittel 1,0324, D^{15}. des Serums 1,027—1,032, Mittel 1,0296, D^{15}. des Trockenrückstandes bis zu 1,359, Trockenrückstand 11,38—15,9, Mittel 13,81%, fettfreien Trockenrückstand 8,0—10,0, Mittel 9,26% und Fettgehalt 3—5,8, Mittel 4,64%, W. 84,2—88, Mittel 86,08%, Fett im Trockenrückstand 20,58—40,0, Mittel 33,2%, Acidität 6,5 bis 9° nach SOXHLET-HENKEL und Schmutzgehalt 8—55, in Einzelfällen bis 135 mg im l. In 60 Milchproben beim Melken von 150 Kühen fand Vf. 2,87% Kaseïn, 0,58 Albumin, 4,5 Laktose und 0,75% Asche. Im dritten Teile der Arbeit beschäftigt sich Vf. eingehend mit der Frage der Kindersterblichkeit infolge schlechter Ernährung und den dagegen in den verschiedenen Städten Europas und Amerikas, neuerdings auch in Triest getroffenen Maſsnahmen. (Aus Rapporto sanitario per l'anno **1905**. 48 S. Triest. Städt. chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

Oldřich Miákovský, *Über die Stickstoffsubstanzen im Biere.* Vf. bestimmte die N-Substanzen im Biere von Pilsener Typus mit 39,96 g Trockensubstanz und 0,308 Gesamt-N im l und fand folgende Zahlen (mg im l):

Eiweiſs-N nach RÜMPLER . .	188 mg	Cholin	78 mg
„ „ STUTZER . .	112 „	Betain	33 „
NH_3-N	10 „	Arginin	ca. 5 „
Mit MgO koagulierbar . . .	45 „	Histidin	ca. 2 „
Amid-N	15 „		
Amidosäure-N nach STANĚK .	36 „		
Xanthin-N	13 „	Für 100 g Trockensubstanz waren vorhanden:	
Cholin-N	9 „		
Betain-N	4 „	Eiweiſsstoffe nach RÜMPLER .	3185 mg
Arginin-N	2 „	„ „ STUTZER . .	1899 „
Histidin-N	1 „	Cholin	211 „
Lysin-N	— „	Betain	89 „
Eiweiſsstoffe nach RÜMPLER .	1175 „	Arginin	ca. 15 „
„ „ STUTZER . .	700 „	Histidin	ca. 6 „

(Z. f. ges. Brauw. **29**. 309—12. 18/5. [16/2.*] Prag. Böhm. Franz-Josef-Akad. Lab. böhm. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

E. J. Watkins, *Die Erscheinung des Fadenziehens an Mehl und Brot, Nachweis und Verhütung dieser Krankheit.* Vf. hat die Umstände, unter denen Mehl u.

Brot die bekannte Verderbnis des Fadenziehendwerdens zeigen, eingehend studiert u. resumiert sich dahin: Ursache der Erscheinung sind Abarten des Bacillus mesentericus-Flügge, die sich oft massenhaft im Mehl vorfinden. Kleiehaltiges Brot neigt besonders zum Fadenziehendwerden. Die Sporen dieser Bakterien können ohne Beeinträchtigung längere Zeit über höhere Temperaturen vertragen. Die Entw. der Bakterien im Brote hängt teils von der Rk. des Brotes ab, teils von atmosphärischen Umständen. Eine nur schwach saure Rk. des Brotes befördert die Entw. der Bakterien, die durch Ansäuern, etwa durch Zusatz von Essigsäure, merklich gestört wird, ebenso durch niedrige Temperaturen (nicht über 18°) u. Trockenheit.

Sobald sich in einem Betriebe die Erscheinung des Fadenziehendwerdens der Backwaren zeigt, sind alle Mehlvorräte bakteriologisch zu untersuchen. Das infizierte Mehl ist auszusondern, unter Bedingungen aufzuheben, die der Pilzentw. möglichst ungünstig sind und nur zur kalten Jahreszeit zu verbacken. Den Brotteig säure man an, lasse ihn möglichst schnell gären, kühle das Brot schnell ab u. bewahre trocken und kalt auf. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 350—57. 30/4. [2/4.] London.

Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Loewinson-Lessing, *Über eine mögliche Beziehung zwischen Viskositätskurven und Molekularvolumina bei Silikaten.* Auf Doelters Viskositätskurven (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **114**. 1905) hat eine Mineralgruppe (Magnetit, Olivin, Augit, Hedenbergit, Diopsid) einen deutlichen Knickpunkt, der einer anderen (Feldspäte und Elsolith) fehlt. Bei letzterer Gruppe ist nun das Molekularvolumen größer als die Summe der Molekularvolumina der einzelnen Oxyde, während bei der ersteren Gruppe das Entgegengesetzte der Fall ist. Die Feldspäte etc. weisen also bei der B. oder dem Zerfall (Dissociation) eine Kontraktion, die andere Gruppe eine Dilatation auf. Bei den Feldspäten wird die Dilatation in der Nähe des F. durch die vielleicht eintretende Dissociationskontraktion aufgehoben, beim Olivin und den Pyroxenen summieren sich zwei Dilatationen, daher der Knickpunkt auf den Viskositätskurven. Bestätigt sich dieser Gedankengang, dann ist bei den Feldspatschmelzen die Viskosität die Beeinträchtigung, welche die beim Schmelzen zu erwartende Dilatation durch die von Kontraktion begleitete Dissociation erleidet. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 289—90. 15/5. Petersburg.) Hazard.

Federico Millosevich, *Notizen zur Mineralogie Sardiniens. Bournonit von Sarrabus.* (Vgl. Lovisato, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 357; C. **1903**. I. 416) *Bornonit von Canale Figu* (Bergwerk Giovanni Bonu) findet sich daselbst auf kompaktem Quarz in feinen Kriställchen in Gesellschaft mit *Blende*, *Argentit*, *nativem Silber*, *Pyrit* und vielleicht auch *Tetrahedrit*. Vf. beobachtete folgende Formen: a {100} ∞ P̆ ∞; b {010} ∞ P̄ ∞; c {001} 0P; m {110} ∞ P; l {320} ∞ P$^3/_2$; n {011} P̆ ∞; y {111} P; u {112} $^1/_2$ P; ϱ {121} 2P̆2. Bezüglich der auftretenden Kombinationen sei auf das Original verwiesen. a : b : c = 0,93415 : 1 : 0,89410. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 457—61. 22/4.* Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.)

Roth-Cöthen.

H. C. Mc Neil, *Die Konstitution gewisser natürlicher Silikate.* Vf. berichtet über Verss. zur Aufklärung der Konstitution natürlicher Silikate, die sich an frühere Unterss. von Clarke und dessen Mitarbeitern anschließen. Die Verss. zerfallen in solche zur Aufspaltung des Moleküls in Fraktionen und in Substitutionsverss. Bei der ersteren Art von Verss. wurden die untersuchten Mineralien nacheinander mit 25%iger Sodalsg. u. mit kons. HCl (25 ccm ganz kons. HCl + 5 ccm W.) behandelt und die Mengen SiO_2 und Al_2O_3 bestimmt, die unter wechselnden

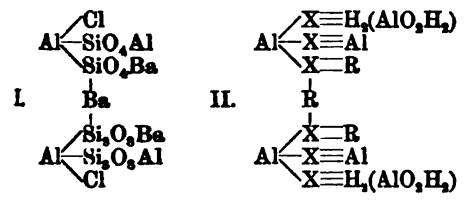
Bedingungen aus dem Mineral im natürlichen Zustande, nach der Entwässerung bei niedrigen Temperaturen und nach der Erhitzung unter dem Gebläse entfernt werden.

Talk. Die Resultate bestätigen die Beobachtung von CLARKE u. SCHNEIDER, daſs unter dem Gebläse scharf geglühter Talk aufgeschlossen wird und ein Viertel seiner SiO_2 an Sodalsg. abgibt. Der in Sodalsg. unl. Anteil wird als Ganzes von HCl aufgeschlossen, nicht etwa nur ein Teil entfernt. Dies spricht gegen die Metasilikatformel, die durch groſse Beständigkeit gegen HCl charakterisiert ist. Die Resultate stehen am besten mit der Annahme im Einklang, daſs Talk ein Ortho- und ein Trisilikatradikal enthält, welch letzteres unter dem Gebläse in eine Si_3O_8-Gruppe umgewandelt wird.

Kaolin. Sodalsg. übt nur einen geringen Einfluſs aus. Wird der geglühte Rückstand zuerst mit S. behandelt, so nimmt diese nur wenig Al_2O_3 auf, beim darauffolgenden Kochen mit Sodalsg. geht aber eine beträchtliche Menge SiO_2 in Lsg. Das geglühte Material gibt bei direkter Behandlung mit Sodalsg. nur wenig SiO_2 an diese ab, die Löslichkeit des Al_2O_3 in dem sauren Reagens ist aber nach der Behandlung mit dem Alkali bedeutend gröſser, als vorher. Unter dem Gebläse geglühte Gemische von Al_2O_3 und SiO_2 geben nahezu keine SiO_2 an Sodalsg. und eine fast dreimal so groſse Menge Al_2O_3 an HCl ab. Dies spricht dafür, daſs beim Glühen von Kaolin $Al_2Si_2O_7$ und nicht ein Gemisch von Al_2O_3 und SiO_2 gebildet wird. Die B. einer solchen Verb. ist bei Annahme der CLARKEschen Konsitutionsformel des Kaolins, $Al(OH)(SiO_4H_2)(SiO_4Al)$, leicht erklärlich. Die Annahme von VERNADSKY (Z. f. Kristall. **34**. 37), daſs das W. im Kaolin halb an SiO_2 und halb an Al_2O_3 gebunden sei, und daſs bei geringer Rotglut nur das an Al_2O_3 gebundene W. entfernt werde unter Zurücklassung eines partiell hydratisierten, von HCl zersetzbaren Moleküls, erwies sich als unzutreffend. Kaolin wird bei gelinder Rotglut praktisch vollkommen entwässert. Daſs Kaolin, der nur auf Rotglut erhitzt worden ist, von HCl vollkommen zers. wird, während im Gebläse geglühter nur wenig angegriffen wird, könnte durch die Annahme erklärt werden, daſs im letzteren Falle der Rückstand sich polymerisiert.

Halloysit geht, wie Kaolin, beim Glühen im Gebläse in $Al_2Si_2O_7$ über. Dieser Rückstand ist in HCl bedeutend löslicher, als der von Kaolin stammende. Die vom Halloysit bekannten Tatsachen rechtfertigen die Annahme einer der des Kaolins entsprechenden Formel + 1 Mol. W. — *Pyrophyllit* ist gegen die angewandten Reagenzien äuſserst beständig. Er kann als wirkliches saures Metasilikat betrachtet werden.

Der zweite Teil der Unterss. erstreckt sich auf Substitutionsverss. mit Zeolithen. Im *Analcit* konnte Na durch Schmelzen mit den entsprechenden Chloriden vollkommen durch Ba oder Sr ersetzt werden, doch treten dabei gleichzeitig Zerss. auf. Beim Schmelzen von *Chabasit* mit $BaCl_2$ wird Ca vollkommen durch Ba ersetzt, und es entsteht ein Prod., dessen Zus. der Formel I. entspricht. Dies ist die allgemeine Chabazitformel mit Cl an Stelle einer Gruppe $Si_3O_8H_3(AlO_2H_2)$. Der Ersatz des Ca durch Na beim Schmelzen mit NaCl ist nicht so vollständig, als der Ersatz durch Ba. Analog sind die Resultate beim *Stilbit* und *Thomsonit*. Die beobachteten Tatsachen lassen sich am besten erklären, wenn man dem Thomsonit, Stilbit und Chabazit die allgemeine Formel II. zuerteilt. X stellt im Thomsonit hauptsächlich die Gruppe SiO_4, im Stilbit die Gruppe Si_3O_8 u. nahezu gleiche Mengen beider im Chabazit dar.



Gelegentlich dieser Verss. wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daſs SiO_2 u. Aluminiumhydroxyd unter bestimmten Bedingungen in geschmolzenem $BaCl_2$ l. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 590—602. Mai 1906. [1905.] George Washington Univ.) ALEXANDER.

Guido Timeus, *Beitrag zu den hydrologischen Studien der Regione Giulia. Chemische und bakteriologische Wasseranalysen.* Vf. teilt Wasseranalysen (60) aus den Provinzen dieser Gegend, dem klassischen Lande der unterirdischen Wässer, mit. Der gröſste Teil der analysierten Quellwässer stammte aus Kalkboden. Von den Seen, Flüssen u. verunreinigten Wässern abgesehen, betrugen die Schwankungen im Gehalt an den einzelnen Bestandteilen, in mg im l ausgedrückt:

Rückstand bei 110°	154—371	CaO	55,72—197,6
Zur Oxydation verbrauchter O	0,11— 3,06	MgO	4,18— 21,39
Cl	2,0 —16	Fe_2O_3 + Al_2O_3	0,4 — 18,0
SO_3	2,54—19,9	Deutsche Härtegrade	8,12— 18,6
SiO_2	1,33—18,7	Temperatur	+2 bis +18,4°.

Die Wässer waren frei von N_2O_3, N_2O_5, NH_3 und H_2S und enthielten pro ccm 7 bis über 1500 Bakterienkolonien, die Gelatine nicht schm., bezw. 3—110, die sie schm. (Aus Rapporto sanitario per l'anno **1905**. 19 SS. Triest. Städt. chem. Lab.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Thomas Gray, *Eine neuartige Form des Wm. Thomsonschen Kalorimeters.* Dieses Kalorimeter wurde von GRAY und ROBERTON (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 704; C. **1904**. II. 614) geprüft und für technische Heizwertbestimmungen von Kohlen brauchbar gefunden. Vf. hat nun an dem App. einige Verbesserungen angebracht. Die Verbrennungskammer wurde durch ein starkes weiteres Glasrohr ersetzt, statt der ursprünglichen Drahtgeflechte wurden dauerhaftere perforierte Messingscheiben genommen u. ein dünner Platindraht zur elektrischen Zündung der Kohle eingeführt. Der Strom zur Zündung kann entweder von Akkumulatoren erzeugt oder von der Lichtleitung genommen werden, für welch letzteren Fall Vf. die Verwendung eines einfachen Flüssigkeitswiderstandes (NaOH) empfiehlt. Der Wasserwert des Kalorimeters wird durch eine Anzahl von Verbrennungen einer Kohle von bekanntem Heizwert ermittelt. 12 verschiedene Kohlen wurden mit Hilfe dieses Kalorimeters untersucht und ergaben Werte, die nur um 0,04—1,1% niedriger waren als die mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe bestimmten. Der App. (der von THOMSON, SKINNA und HAMILTON, Sauchiehallstreet, Glasgow, hergestellt wird), ist also, wo keine groſse Genauigkeit erforderlich ist, brauchbar u. wegen der billigen Herstellbarkeit für solche Zwecke der kalorimetrischen Bombe vorzuziehen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 409—11. 15/5. [27/3.*] Glasgow.) BRILL.

Paul Haas, *Das Vorkommen von Methan in den Zersetzungsprodukten gewisser stickstoffhaltiger Substanzen als Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung nach der absoluten Methode.* Bei der Unters. der vor kurzem beschriebenen stickstoffhaltigen Basen (J. Chem. Soc. London **89**. 187. 387; C. **1906**. I. 1419. 1697) zeigte sich bei der *Stickstoffbest.* auf dem gewöhnlichen Wege mit Kupferoxyd in vielen Fällen ein Gehalt von Methan in dem aufgefangenen Stickstoff und infolgedessen zu hohe Werte. Der Fehler lieſs sich vermeiden, wenn an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat genommen wurde. Bei den Chlorhydraten derselben Basen zeigte sich der

Fehler nicht. Die Ursache der angegebenen Fehlerquelle ist anscheinend in dem hydroaromatischen Komplex, und zwar in der Bindung zweier Methylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom, denn die unten beschriebene Verb. von sonst analoger Konstitution, die diese Gruppe nicht enthält, verhält sich bei der Verbrennung normal.

5-Hydroxy-3-m-aminophenylimino-1-methyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobensol, $C_{13}H_{16}ON_2$, von nebenstehender Konstitution entsteht beim Erhitzen von 3,5 g Methyldihydroresorcin mit 3 g m-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. Farblose Prismen aus A. + PAe.; F. 178,5—179,5°; ll. in A., wl. in Bzl., unl. in Chlf. und PAe. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 81—82. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 570—78. April. London. Chem. Lab. St. Thomas Hospital.) POSNER.

Bertram Blount, *Analyse einer Luftmenge, in der Flammen erlöschen.* In einem Kühlraum war schlechte Luft vorhanden, so daſs eine brennende Kerze darin erlosch. Wie Analysen von an verschiedenen Stellen entnommenen Luftproben zeigten, war diese Erscheinung nicht der Ggw. von CO_2, sondern einem Mangel an Sauerstoff zuzuschreiben. Gefunden wurden 17,6, am Schacht aber nur 8,7 Vol.-% O (gegen 20,9 in normaler Luft). Die Ursache dürfte die gewesen sein, daſs in der Nähe des Kühlraums Tunnelarbeiten mit komprimierter Luft vorgenommen wurden, und diese Luft auf dem Wege zu dem Schacht durch oxydable Substanzen ihres Sauerstoffs beraubt wurde. Die Unters. ergab, daſs im Boden *Pyrite* in erheblicher Menge vorhanden waren, und ein Vers. mit gewöhnlicher Luft, die mit dem Bodenschlamm längere Zeit in Berührung gebracht wurde, zeigte, daſs durch die Oxydation der Pyrite Verarmung an O eintrat. (The Analyst **31**. 144—47. Mai. [7/3.*].) BRILL.

Alfred Daniel Hall, Norman Harry John Miller u. Numa Marmu, *Die Bestimmung von Kohlenstoff im Erdboden und in ähnlichen Substanzen.* Die meist für die Best. von Kohlenstoff in Bodenarten benutzte feuchte Verbrennung mit Chromsäure liefert immer um 10—20% zu niedrige Werte, weil die Oxydation der Kohlenstoffverbb. nicht bis zur B. von CO_2 fortschreitet. Vff. schalten daher eine kurze Schicht von rotglühendem CuO ein. Sie absorbieren CO_2 in einem REISETschen Turm mit Alkali und bestimmen die Menge durch doppelte Titration mit Phenolphtaleïn u. Methylorange. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 103. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 595—97. April. Lawes Agricultural Trust. The Rothamsted Experimental Station.) POSNER.

Andrea Corsini, *Über eine Modifikation des Methylviolettverfahrens in der Bestimmung der freien Mineralsäuren in der Bromatologie.* Vf. schlägt statt des Methylvioletts die Anwendung des *Tropeolins 00*, am besten in alkoh. Lsg., bei der Best. der freien Mineralsäuren vor. Der Farbenumschlag von schönem Gelb in ein deutliches Rotviolett ist auffallender und empfindlicher als beim Methylviolett. Er tritt ein in wss. Lsgg. von H_2SO_4 von 1:20000 (bei Methylviolett 1:10000), von HNO_3 1,1:10000, von HCl 2,5:10000 (bei Methylviolett ca. 4:10000, bezw. 5:10000). In Essig gibt der Farbenumschlag Mengen an, die etwas geringer sind als 0,5:1000 von H_2SO_4, 1,5—2:1000 von HNO_3, 2—2,5:1000 von HCl. (Giorn. Farm. Chim. **55**. 200—5. 15/5. [Dez. 1905.] Florenz. Hygien. Inst. des R. Istituto di Studi Superiori.) RONA.

Arthur A. Noyes, *Ein System der qualitativen Analyse, das fast alle metallischen Elemente in sich begreift.* Die bisher üblichen Analysensysteme versagen mehr oder weniger bei den „seltenen“ Elementen, namentlich wenn diese nur in

kleinen Mengen zugegen sind. Vf. hat mit jüngeren Forschern zusammen ein neues System ausgearbeitet, dessen vorläufige Veröffentlichung hier erfolgt.

Teil I behandelt das Inlösungbringen, II die Analyse der Wolfram- und Niobgruppe, III die Selen- und Silbergruppe, IV die Platingruppe und die Auffindung von Tellur und Blei, V die Analyse der Ruthenium-, Iridium-, Kupfer- und Molybdängruppe, die folgenden Abschnitte die seltenen Erden, Aluminium und Eisen, die alkalischen Erden und die Alkalimetalle.

Die Operationen werden bis in die Einzelheiten beschrieben, der Gang wird in Tabellenform zusammengestellt, diskutiert und mit Beispielen belegt. Als Grenze, bis zu der die angegebenen Methoden zuverlässig sein sollen, wird 2—3 mg angenommen.

Herstellung der Lösung. Als erstes Lösungsmittel wird HNO_3 von der D_{15}. 1,20 angewendet. Die Lsgg. werden im Porzellantiegel eingedampft und auf 120° erhitzt. Verwendet man alkal. Schmelzen oder konz. H_2SO_4 oder HF, so fallen die Oxyde von Si, Ta, W, Nb beim Neutralisieren oder schwachen Ansäuern oder Verdünnen leicht aus und stören die systematische Unters. Vf. zieht die HNO_3 der HCl vor, weil die Chloride zu flüchtig sind. Die HNO_3 ist so verdünnt genommen, daſs eine Oxydation der Sulfide zu Sulfaten kaum eintritt. Als nächstes Lösungsmittel wird (40%ig.) HF verwendet; der Überschuſs wird nach Zugabe von HNO_3 verdampft. Die HF wird nicht durch H_2SO_4, sondern durch HNO_3 vertrieben. Bleiben unl. Fluoride zurück, so wird mit konz. HNO_3 und fein verteiltem SiO_2 erhitzt. Die Wrkg. der SiO_2, die frei gemachte HF zu binden, steht mit dem Massenwirkungsgesetz vollständig im Einklang. Bleibt ein Rückstand, so wird er nochmals mit HF behandelt. Das ungel. zurückbleibende (MnO_2, PbO_2, HgS, Au, C, die Pt-Metalle u. dgl.) wird mit HCl von der D_{15}. 1,20, dann mit Königswasser gekocht. Nach dem Filtrieren und Verdampfen wird mit HCl (D_{15}. 1,02) versetzt und filtriert. AgCl, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ bleiben zurück. Das beim Behandeln mit Königswasser nicht Gel. wird, wenn der Rückstand hell und nichtmetallisch ist, mit Na_2CO_3 geschmolzen, ausgelaugt, der Rückstand mit HCl versetzt und das dann noch Zurückbleibende mit $K_2S_2O_7$ geschmolzen. Ist das in Königswasser Unl. dunkel oder metallisch, so wird mit Na_2O_2 geschmolzen, W. und HCl zugegeben und in NaOH destilliert. Im Destillat befindet sich eventuelles OsO_4. Zu der Schmelze mit Na_2O_2 wird ein Ni-Tiegel verwendet.

Besondere Verss. zeigen, daſs sich metallisches Ir nur unmerklich löst, wenn man es mit Br_2 oder HBr + Br_2 in geschlossenen Röhren auf 200° erhitzt.

Zum Lösen müssen die Substanzen äuſserst fein verteilt sein. Vf. läſst 1 g zur Analyse verwenden, bei Metallen 0,5 g. Wenn Os vorhanden sein kann, wird von vornherein darauf geprüft, um Verluste zu vermeiden (Dest. der salpetersauren Lsg. in NaOH). Das einzige Fluorid, das teilweise bei der Behandlung mit SiO_2 und HNO_3 zurückbleibt, ist ThF_4. CaF_2 gibt mit verd. HNO_3 eine kolloidale Lsg. Das Erhitzen aller Verdampfungsrückstände auf 120° ist nötig, um die Oxyde von Si, Sn, W, Ta in HNO_3 ganz unl. zu machen. — Es wird stets darauf aufmerksam gemacht, daſs vollständige Löslichkeit bei gewissen Prozeduren die Abwesenheit mancher Elemente in gröſserer Menge anzeigt, daſs aber kleinere Mengen durch andere gegenwärtige Stoffe in Lsg. gehalten werden können. — Geschmolzenes Na_2O_2 oxydiert selbst die Pt-Metalle und Substanzen wie Carborundum, wenn sie fein verteilt sind. Wenn die Lsg. der Schmelze mit HCl neutralisiert wird, muſs sie gut gekühlt werden, da sich sonst OsO_4 verflüchtigt. Ru bildet unter den vorgeschriebenen Bedingungen kein flüchtiges Oxyd, sondern $RuCl_3$. Os im Destillat verrät sich beim Zusatz von $Na_2S_2O_3$ und vorsichtiges Ansäuern mit HCl, selbst wenn nur 0,5 mg vorhanden ist. Der Destillationsrückstand wird bei 120° getrocknet und mit HCl von der D. 1,02 ausgezogen, der Rückstand mit HF behandelt. Was

ungel. zurückbleibt (Pt_2O_3), wird zu der salzsauren Lsg. gefügt und mit ihr zusammen mit H_2S behandelt. Der dabei entstehende Nd. wird mit Königswasser gel.

Der beim Behandeln mit verd. HCl verbleibende Rückstand aus der Lsg. in konz. HCl und in Königswasser (AgCl, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BrSO_4$, $SrSO_4$, die in konz. HCl l., in verd. unl. sind) wird mit kaltem NH_4OH vom AgCl, mit Ammoniumacetat vom Pb befreit. Dabei geht etwas $SrSO_4$ ebenfalls in Lsg. und entgeht hier dem Nachweis, wird aber bei früheren Prozeduren gefunden, da es relativ l. ist. Was zurückbleibt, wird zusammen mit dem Rückstand von der $K_2S_2O_7$-Schmelze mit konz. Sodalsg. gekocht und in heifser HCl gel.

Auf die Beleganalysen u. die sehr zahlreichen Hilfsverss., in denen eine Fülle von zahlenmäfsigem analytischen Material niedergelegt ist, kann nur hingewiesen werden. Dabei werden selbst die seltensten Elemente berücksichtigt:

Herst. der Lsg. und Auffindung von Os, Ag und Pb.

Nichtmetallische Substanz: 1 g mit HNO_3 (1,20) erhitzen, verdünnen, filtrieren.

Metallische Substanz: 0,5 g mit HNO_3 (1,20) erhitzen, eindampfen, auf 120° erhitzen.

Rückstand: Mit HF erhitzen, mit HNO_3 eindampfen, HNO_3 (1,05) zufügen (event. mit SiO_2 digerieren), eindampfen, erhitzen auf 120°.

Lösung: Eindampfen, auf 120° erhitzen.

Entwässerten Rückstand mit HNO_3 (1,20) erhitzen, verdünnen, filtrieren.

Lsg.: Enthält alle Elemente aufser Si, Nb, Ta, W, Sn, Os u. das meiste Sb und Ti.

Rückstand mit HF erhitzen, verdünnen, filtrieren.

Lsg.: Nb- u. W-Gruppe (Nb, Ta, Ti, W, Sn, Sb), mitunter auch P, As, Bi, Se, Te, V, Mo, Ge.

Rückstand mit HCl (1,20), dann mit Königswasser kochen, verdünnen, filtrieren

Lösung: Eindampfen, HCl (1,02) zugeben, filtrieren.

Lsg.: Chlorid von Pb, Mn, Hg, Au, Pt.

Rückstand: AgCl, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$.

Hellgefärbter, nichtmetallischer Rückstand ($BaSO_4$, Silikate, Al_2O_3, TiO_2, $ZrSO_4$, SnO_2, ThF_4, Monazit) mit Na_2CO_3 schmelzen, mit W. erhitzen u. filtrieren.

Lsg. | *Rückst.* mit HCl versetzen, filtrieren.

Lsg. | *Rückst.* m. $K_2S_2O_7$ schmelz.

Dunkler oder metallischer Rückstand (C, SiC, MoS_2, $FeCr_2O_4$, $Fe_7(CN)_{18}$, Pt, Ir, Os, Rh, Ru, $FeSi_X$, $FeCr_X$ etc.). Mit Na_2O_2 schmelzen, W. u. HCl zufügen, in NaOH destillieren.

Destillat OsO_4 | *Rückständige Lsg.*

(Chem. News **93**. 134—36. 23/3.; 146—49. 30/3.; 156—60. 6/4.; 171—75. 12/4.)
W. A. Roth-Greifswald.

Cecil H. Cribb und **F. W. F. Arnaud**, *Eine einfache Methode für die angenäherte Bestimmung der Borsäure.* Die Vff. haben das Verf. von Cassal und Gerrans zur Best. der Borsäure mit Curcumapapier abgeändert, indem sie statt Oxalsäure Weinsäure bei der Herst. des Papiers anwenden. Man digeriert 2 Teile Curcuma und 2 Teile Weinsäure mit 100 Teilen h. A., bis alle Weinsäure gel. ist, sättigt dann Filtrierpapier mit der filtrierten Lsg. und trocknet es im Dunkeln. Derartiges Papier gibt mit starken Borsäurelsgg. eine Rosafärbung und auch mit Lsgg. von ca. 0,0025% Das Papier mufs frisch sein, gibt mit Borsäure sehr gute Resultate und mit Borax, wenn man mit HCl (2%iger) ansäuert. Die Methode läfst sich auch zur quantitativen Best. benutzen, indem man die kleinste Menge Borsäure an einer Normallsg. ermittelt, die noch eine Änderung des Papiers bewirkt,

und dann eine Vergleichsprobe mit der zu untersuchenden Substanz vornimmt. (The Analyst **31**. 147—50. Mai. [7/3.].) MEUSSER.

A. Mouneyrat, *Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Eisenmengen.* Versetzt man eine stark verd. Lsg. eines anorganischen Eisensalzes, z. B. 1:800000, mit überschüssigem NH_3, so entsteht kein Nd.; leitet man jedoch in diese Fl. 10—12 Minuten lang H_2S ein, so erscheint eine schön grüne Färbung, die bei Luftabschluſs ziemlich beständig ist, bei Luftzutritt aber bald unter Abscheidung von S in Gelb übergeht. Das Maximum der Färbung wird durch einen Zusatz von 3 ccm einer 6,2%ig. Ammoniakfl. zu 50 ccm einer Eisenlsg. 1:800000 erzielt. Das Ammoniak kann durch Kali- oder Natronlauge, nicht aber durch Pyridin oder Chinolin ersetzt werden; die Alkalilaugen sind indessen nur äuſserst schwer eisenfrei zu erhalten. Das Fe ist in dieser grünen Fl. in kolloidaler Form enthalten, da es nicht dialysierbar ist. Mineralsäuren und konz. wss. Lsgg. von Ammoniumsulfat, Na_2SO_4 und NaCl zerstören die grüne Färbung sofort, während viele organische Substanzen ihre Beständigkeit erhöhen. So wird z. B. durch einen Zusatz von Eiweiſs die Empfindlichkeit der Rk. über 1:1000000 gesteigert. Versetzt man eine derart verd. Eisenlsg. mit reinem NH_3 und 4—5 mg eisenfreiem Eiweiſs und leitet H_2S ein, so färbt sich die Fl. zwar nicht deutlich grün, scheidet aber, wenn man sie mit dem gleichen Volumen 90%ig. A. versetzt und 10—12 Stdn. stehen läſst, einen grünen, fadenförmigen Nd. ab. Die kolloidalen, eiweiſshaltigen Eisenlsgg. werden durch Hitze und salzfreie Tierkohle nicht zers.

Hg, Pb, Ag, Cr, Ni, Co, Cu und Erdalkalien geben unter den gleichen Bedingungen keine analoge Färbung. Cu stört indessen die grüne Eisenfärbung und muſs zuvor entfernt werden, am besten durch H_2S in saurer Lsg. — Die Intensität der grünen Färbung ist innerhalb der Grenzen 1:1000 bis 1:1000000 proportional dem Eisengehalt, so daſs das Fe auf diesem Wege kolorimetrisch bestimmt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1049—51. [7/5.*].) DÜSTERBEHN.

Ralph Nelson Maxson, *Die kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Gold.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 172—77. — C. **1906**. I. 1574.) MEUSSER.

Ch. Arragon, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der organischen Phosphorsäure in Mehlen und Teigwaren.* Unter Umgehung des langen Auskochens im Soxhletapparat gibt Vf. zu der für die Beurteilung der Eierteigwaren wichtigen Phosphorsäurebest. 50 g von einem gemahlenen und gut gemischten Durchschnittsmuster, sowie 150 ccm A. in einen 300 ccm-Kolben, wägt diesen mit Inhalt und erwärmt ihn 1 Stunde mit Steigrohr im Wasserbade. Nach dem Abkühlen wird der verdampfte A. ersetzt, alles durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm in einer Platinschale, welche 2 g KNO_3, 3 g wasserfreies Na_2CO_3 und 20 ccm W. enthält, verdunstet und verascht. Der Rückstand wird in kochendem W. gel. und darin die Phosphorsäure nach dem Molybdatverf. bestimmt. Die Resultate sollen genau sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 520—21. 1/5. Basel. Lab. des Verb. Schweiz. Konsumvereine.) DITTRICH.

F. Utz, *Milchuntersuchung mittels des Refraktometers.* Vf. verweist zur Wahrung der Priorität auf seine Arbeit Österr. Chem. Ztg. **5**. 22; vgl. Apoth.-Ztg. **16**. 742; C. **1901**. II. 1130; er benutzte ein Eintauchrefraktometer ABBEscher Konstruktion. A. VILLIERS u. W. BERTAULD dürften die ersten gewesen sein, welche das Refraktometer zur Ermittlung von Milchverfälschungen durch Wasserzusatz verwendeten, indem sie den Brechungsindex der Molken bestimmten; VALENTIN

u. JÜRGENSEN bestimmten vorher den Brechungsindex der Milch selbst. (Chem.-Ztg. **30**. 380. 25/4. Würzburg. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Versuchsstation.) BLOCH.

Louis Paulmyer, *Verfahren zur Bestimmung fremder Beimischungen zum Kokosöl.* *Kokosöl* ist im Gegensatz zu den meisten anderen in der Seifenfabrikation verwendeten Ölen in Essigsäure l. Beim Erwärmen einer trüben Mischung von Fettsäuren mit Essigsäure klärt sich diese momentan auf, und zwar ist dieser Löslichkeitspunkt für eine jede Fettsäure ein konstanter. Man kann daher auf diese Weise Fettsäuren im Kokosöl nachweisen u. verfährt folgermafsen: 10 g einer verd. Essigsäure, die 81,18% Essigsäure u. 18,82% W. enthält, werden mit 5 g der zu prüfenden Fettsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Ggw. von reiner Kokosölfettsäure wird die Fl. bei 33° plötzlich klar. Man erwärmt noch weiter bis auf 36—37°, nimmt das Reagensglas aus dem Wasserbad heraus und läfst es sich an der Luft abkühlen, wobei man öfter mit dem Thermometer umrührt. Sobald die Temperatur auf 33° zurückgegangen ist, tritt die Trübung wieder auf. Man notiert diesen Temperaturgrad als die kritische Löslichkeitstemperatur (vgl. Tabelle):

Kritische Löslichkeitstemperaturen der Fettsäuren.

Kokosöl	33°	Olivenöl	93°
Erdnufsöl	90°	Kottonöl	82,5°
Sesamöl	89°	Mafuratalg	88°
Nigeröl	85°	Palmkernöl	49°
Rhizinusöl	13,5°	Stearinsäure des Handels	94°
Rapsöl	107°	Ölsäure des Handels	98°
Leinöl	72°		

Bei Gemischen dieser Fettsäuren ist die Differenz in den Löslichkeitstemperaturen proportional den vorhandenen Quantitäten der einzelnen Fettsäuren. So hat beispielsweise ein Gemisch von 50% *Kokos-* u. 50% *Erdnufsölfettsäure* die kritische Löslichkeitstemperatur von 61,5°. Selbstverständlich mufs man bei Anwendung einer Essigsäure von anderer Konzentration eine eigene neue Tabelle über die Löslichkeitskonstanten der Fettsäuren aufstellen. (La Savonnerie Marseillaise **6**. Nr. 62; Seifensiederzeitung **33**. 286. 11/4. Marseille.) ROTH-Cöthen.

Stockmeier und **Wolfs**, *Beitrag zur Extraktbestimmung in Gersten und zur Abhängigkeit des Extraktgehaltes vom Gehalte an Stickstoffsubstanzen.* Vff. bestimmten in einer grofsen Anzahl verschiedener Gerstensorten den Extraktgehalt nach der von G. GRAF (Z. f. ges. Brauw. **29**. 25—26; C. **1906**. I. 600) angegebenen Methode mit der Modifikation, dafs sie die Maische nach eingetretener Verzuckerung noch etwa 10 Min. bei 75° hielten, und fanden, dafs in fast allen Fällen mit steigendem N-Gehalt der Extraktgehalt der Gerste abnimmt; sie beabsichtigen, die Unters. an weiterem Material fortzusetzen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 252. 20/4., aus dem Bayer. Brauerjournal Jahrg. 1906, Nr. 13.) DITTRICH.

Kutscher und **Lohmann**, *Der Nachweis toxischer Basen im Harn.* Wurde Katzen subkutan *Oblitin* (vgl. Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 504; C. **1905**. II. 1549) eingeführt, so erschien im Harn reichlich *Novain*, aber kein Oblitin; verfütterte man es an Katzen, so war im Harn unverändertes Oblitin nachweisbar, im Kot hingegen Novain. — Um den nach Verfütterung von LIEBIGs Fleischextrakt gelassenen Harn auf die ausgeschiedenen Harnbasen näher zu untersuchen, verfütterten Vf. an einen 7150 g schweren Hund pro Tag 20 g Fleischextrakt, im ganzen 140 g. Die aus der Phosphorwolframfällung erzeugten freien Basen (cf. Original) wurden mit HCl stark angesäuert, zum Sirup eingeengt, mit absol. A. aufgenommen. Die alkoh.

Lsg. wurde mit alkoh. Platinchloridlsg. ausgefällt, die Platinfällung in h. W. gel., mit H_2S zers., das zum Sirup eingeengte Filtrat mit 30% wss. $AuCl_3$-Lsg. gefällt. Das zuerst ölige, bald kristallisierende (kurze, vierseitige Säulen) Goldsalz (0,8 g) erwies sich nach Zus. und nach dem biologischen Vers. als *Novaingoldchlorid*. — Um zu entscheiden, ob der n. Hundeharn Novain enthält, wurden 17 l mit HCl angesäuerter Harn nach Entfernung der Kynurensäure mit Phosphorwolframsäure gefällt, die Basen wie üblich dargestellt, deren Chloride in absol. A. aufgenommen und wie oben weiter verarbeitet. Es wurden 0,65 g eines in dünnen Nadeln kristallisierenden Goldsalzes erhalten, das aus einem Gemenge besteht. Die aus der Goldverb. (0,095 g) dargestellten Chloride (feine Nadeln), einer Maus subkutan injiziert, wirkten rasch tödlich. Die Unters. ergibt, daſs in der Norm, wenn überhaupt, sich nur geringe Mengen von Novain im Hundeorganismus bilden. — Bei der Unters. von n. Menschenharn (10 l) erhaltene Goldfällung bestand wenigstens aus 4 verschiedenen Basen, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen ließen. Zunächst schied sich ein wl., in hellgelben, glänzenden Blättchen kristallisierendes Goldsalz aus. F. 248° unter Zers. und lebhaftem Aufschäumen. Nach F.- u. Au-Best. liegt *Neuringoldchlorid* vor (0,17 g). Die Muttersubstanz des Neurins ist wohl das Lecithin. Aus der Mutterlauge ließ sich weiter ein dem Novaingoldchlorid sehr ähnliches Goldsalz (0,156 g), zunächst als Öl, dann dimorph in Blättchen und Säulen kristallisierend, erhalten. F. 155—160° ohne Zers. zu einer klaren, roten Fl. — Die Mutterlauge dieses Körpers lieferte bei weiterem Einengen *Kreatiningoldchlorid* (0,5 g), dessen Mutterlauge noch ein in kleinen, glänzenden, in Drusen vereinigten Nadeln kristallisierendes, in W. ll. Goldsalz lieferte. F. 200° ohne Zers. zu einer klaren, roten Fl., nachdem es vorher stark gesintert war. (0,45 g) Au 46,6%. — Durch den Nachweis toxischer Basen im Hunde- wie im Menschenharn ist die Frage nach der Giftigkeit des Harnes ihrer Lösung näher gebracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 1—8. 19/5. [28/3.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) ROna.

Emilio Gabutti, *Beitrag zur Kenntnis der analytischen Reaktionen des Coniins.* Bei Zusatz einer sehr verd. Nitroprussidnatriumlsg. zu einer sehr verd. *Coniinlsg.* entsteht allmählich, schneller beim Schütteln, eine intensive Rotfärbung, die langsam beim Stehen in Gelb übergeht, beim Kochen verschwindet und in der Kälte wieder erscheint. Bei Ggw. von A. tritt die Rk. nicht ein; in äth. Lsg. färbt sich nur die untere wss. Schicht. Auf Zusatz von SS., besonders konz., verschwindet die Rotfärbung, die durch Alkalien, aber nicht NH_3 oder Alkalicarbonate, in Gelb übergeht. Auf Zusatz von Aldehyd verwandelt sich die Rotfärbung in ein Violett, dann bei weiterem Zusatz des Aldehyds in ein Blau, um beim Überschuſs des letzteren zu verschwinden. Im letztgenannten Falle oder bei Zusatz ungenügender Mengen Aldehyd tritt beim Eindampfen der Fl. auf dem Wasserbade ein charakteristischer, blauer Ring auf. Die Violett- oder Blaufärbung verschwindet beim Kochen der Lsg., ohne beim Abkühlen wieder aufzutreten, geht beim Stehen sehr schnell in Grün, dann allmählich in Gelb bei Einw. von Alkalidisulfiten, durch Mineralsäuren in Rosa und durch Essigsäure in Blau über. — *Piperidin*, *Piperazin*, *Amine* der Fettreihe, sowie *Nikotin* geben keine derartige Farbenrk. mit Nitroprussidnatrium. (Boll. Chim. Farm. **45**. 289—90. April. Siena. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über chemische Hämolysine.* Im Verfolg seiner Verss. (vgl. Bull. de la Soc. chim. de Belgique **17**. 253. 269; C. **1904**. I. 592; Bull. du Service de Surveillance de la Fabr. et du Comm. des Denrées chim. **1904**; C. **1904**. II. 162; Chem.-Ztg. **29**. 975; C. **1905**. II. 1135; Chem.-Ztg. **30**. 296;

C. 1906. I. 1678) hat Vf. weitere Reihen chemischer Körper — Alkohole, Aldehyde, Säuren, Äther, Essenzen — durch Bluthämolyse auf ihre Giftigkeit untersucht. Die Unterss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs, zeigen, daſs die Methode das Auffinden und Dosieren gewisser Stoffe mit gröſserer Genauigkeit als auf gewöhnlichem Wege gestattet. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 288—337. Okt.-Nov.-Dez. 1905. [30/11. 1905.] Gent. Privatlab.) Rona.

Technische Chemie.

Rudolf Mewes, *Über elektrolytische Metallgewinnung.* Vf. bespricht eingehend das Hauptverf. nach DRP. 157615 (C. 1905. I. 194). Bei der Darst. der Silicide, Boride und Aluminide muſs es als ein besonderer Vorteil angesehen werden, daſs man statt der schwer zu gewinnenden Elemente Si, B und Al ihre leicht darstellbaren Legierungen mit Fe, Na etc. benutzen kann. Um das Verf. auch bei Verarbeitung von Metalloxyden an Stelle der Metalle verwerten zu können, scheidet man in dem mit einem geeigneten Metall- oder Metalloidhaloid beschickten ersten Teil eines zweiteiligen elektrischen Ofens Metall oder Metalloid und Halogen gesondert ab, leitet das Halogen in den zweiten Teil des Ofens, in dem man ein Gemisch aus dem Oxyd oder Carbonat eines Metalls oder Metalloids, auch aus einer Doppelverb. wie Na-Aluminat, Mg-Aluminat, Eisenspinell, Dolomit etc. und Kohle mit einem Metallhaloid als Flufsmittel glühend erhält. Das Halogen verbindet sich hier mit dem Metallradikal der Sauerstoffverb., der Sauerstoff aber vereinigt sich mit der Kohle zu CO oder CO_2. Da die beiden Teile des Ofens miteinander in Verb. stehen, so ist für einen stetigen Ersatz des Metallhaloids gesorgt. (Elektrochem. Ztschr. 13. 11—15. April. Berlin.) Leimbach.

Carl Millberg, *Kupfervitriolgewinnung aus Kiesabbränden und minderwertigen Kupfererzen.* Da die Verhüttung der für die Schwefelsäurefabrikation in Frage kommenden Pyrite auf Kupfer auf gewöhnlichem Wege nicht lohnend, und der Bedarf an Kupfervitriol gestiegen ist, wird versucht, das letztere direkt aus den Laugen, unter Umgehung der chlorierenden Röstung und der nachfolgenden Zementierung, darzustellen. Berücksichtigt wurden nur gut abgeröstete Abbrände, welche das Kupfer als Sulfat, Oxyd, Oxydul, Sulfid enthalten, und zunächst das zur Entfernung des Eisens aus metallhaltigen Laugen in der Technik bereits verwandte Verf. — Oxydation des Eisenoxydulsulfats durch Luft bei Ggw. von Alkali — zur *Trennung des Kupfers vom Eisen* angewandt. Da Kupferoxyd und sein Hydrat vom Eisenoxydsulfat nach der Formel:

$$3CuO_2H_2 + Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 = 3CuSO_4 + 3CuSO_4 + Fe_2O_3 + 3H_2O$$

gel. wird und bei der Oxydation das Alkali zu vertreten vermag, lieſs sich der Prozeſs so leiten, daſs nach 4—6 Stunden alles Eisen als basisches Ferrisulfat niedergeschlagen, und das Kupfer bis auf unmerkliche Spuren gel. war, indem nur ca. $^2/_3$ der theoretisch nötigen Menge Alkali zugesetzt wurde. Verdünnen auf 18—20° Bé. und Erwärmen auf 35—40° begünstigen die Oxydation. Zur Erzielung reinerer und billigerer Ware wurde das NaOH durch Kalkmilch ersetzt. Das dem Nd. gelegentlich noch beigemengte Cu kann durch Waschen mit H_2SO_4-haltigem W. gewonnen werden.

Da frisch gefälltes Manganoxydulhydrat sich mit $CuSO_4$ nach der Formel: $MnO_2H_2 + CuSO_4 = CuO_2H_2 + MnSO_4$ quantitativ umsetzt, gelingt die *Trennung*

des Kupfers von Mangan durch Fällen des Kupfers mit der nötigen Menge Kalkmilch in der Siedehitze. In analoger Weise läfst sich Cu und Zn trennen. Das *Aluminium* wird durch Kalkmilch eher als das Cu niedergeschlagen und setzt sich nicht mit $CuSO_4$ um. Es findet sich schon bei dem basischen Eisenoxydsulfatnd. *Kobalt* und *Nickel* werden dagegen ebenfalls in Lsg. gehalten. Das gefällte basische $CuSO_4$ wurde weiterhin mit der für eine Lauge von 40° Bé. nötigen Menge H_2SO_4 und W. gekocht und der Gips entfernt. Gewonnen wurde 99%ig. Kupfervitriol. Die Mutterlaugen wurden mehrmals zum Auflösen verwandt und können eventuell durch Kalkmilch gereinigt werden. Schädliche Abwässer werden so vermieden. Aufser dem gesamten Cu lassen sich auch die sonstigen in den Abbränden etwa vorkommenden wertvollen Metalle leicht gewinnen. (Chem.-Ztg. **30**. 511—13. 26/5. Paris-Wiesbaden. Lab. von F. Benker & E. Hartmann.) Meusser.

H. Wendelstadt u. **A. Binz**, *Zur Kenntnis der Gärungsküpe.* Mit Zinkstaub, Ferrohydroxyd oder Natriumhydrosulfit läfst sich Indigo in den kleinsten Bechergläsern verküpen. Die Gärungsküpe, z. B. die *Waidküpe*, konnte bisher nur bei einer Menge von mindestens 12 l. in Gang gesetzt werden. Die Vff. haben nun gefunden, dafs man auch die Waidküpe in beliebig kleinen Mengen in Gang setzen und weiterführen kann, wenn man nur für Abschlufs der Luft Sorge trägt. Die die Verküpung bewirkenden Mikroorganismen entziehen nur dann dem Indigo den Sauerstoff, wenn ihnen der Luftsauerstoff durch eine hohe Flüssigkeitsschicht oder durch geeignete Apparatur abgeschnitten ist. In der Praxis der Waidfärberei ist es bereits als zweckmäfsig bekannt, die Küpe mit einem Deckel und Tüchern zu schliefsen. — Vff. suchten auch den wirksamen Mikroorganismus zu isolieren. Aus dem Waid isolierten sie zahlreiche Heubacillen, verschiedene Kokken u. Stäbchen u. zwei Hefearten, eine rote und eine weifse. Nur mit der weifsen Hefe konnten vorher sterilisierte Küpen in Gang gebracht und weiter geführt werden; aber dies gelang auch nicht regelmäfsig. Auch mit dem im Sauerteig vorhandenen Bacterium levans gelang einige Male die Verküpung. Sichere Resultate sind aber noch nicht erzielt und die Arbeiten sollen fortgesetzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1627—31. 12/5. [14/4.] Bonn. Pharm. Inst.) Prager.

Charles F. Mabery u. **William O. Quayle**, *Über die Zusammensetzung des Petroleums. Die Schwefelverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Kanadischen Petroleum.* Vff. berichten über die Resultate einer schon vor einer Reihe von Jahren begonnenen Unters. des Schwefelöls aus Kanadischem Leuchtpetroleum. 225 l des rohen Schwefelöls wurden zunächst durch häufig wiederholte Destst. im Vakuum in innerhalb 2° sd. Fraktionen zerlegt. Die so erhaltenen Destillate sind Gemische, die auf folgende Weise in ihre Konstituenten zerlegt werden können: 300—400 g des Öles werden in einer grofsen Flasche mit überschüssiger alkoh. $HgCl_2$-Lsg. geschüttelt. Dabei scheidet sich ein dicker Nd. aus, der bei den niedrigeren Fraktionen kristallinisch ist, bei den schwerer flüchtigen eine dicke, viskõse M. bildet und bei den oberhalb 160° (50 mm) sd. Fraktionen ölig ist. Über dem A. scheidet sich ein leichtes, S-freies Öl und beim Verd. des A. ein von ersterem verschiedenes, noch leichteres Öl ab. Aus dem $HgCl_2$-Nd. wird die S-Verb. nach dem Auswaschen mit A. und sehr leicht fl. Gasolin, durch Zers. mit H_2S bei Ggw. von A. abgeschieden. Zur vollkommenen Beseitigung des S-freien Öles mufs die $HgCl_2$-Fällung nochmals wiederholt werden. Auf diese Weise konnte eine Reihe von S-Verbb. isoliert werden, deren Zus. der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}S$ entspricht. Sie gehören nicht der Äthylensulfidreihe an, wie sich aus ihren Rkk. und den sehr hohen D.D. ergibt. Ihrer empirischen Zus. nach entsprechen sie den

synthetisch noch nicht dargestellten Hydrothiophenen. MABERY schlägt für diese Verbb. den Namen *Thiophan* vor.

Heptylthiophan, $C_7H_{14}S$, Kp_{50}. 74—76°, Kp_{760}. 158—160°, D. 0,8878, Brechungsindex 1,468. — *Oktylthiophan*, $C_8H_{16}S$, Kp_{50}. 81—83°, Kp_{760}. 167—169°, D^{20}. 0,8929, Brechungsindex 1,4860. — *Isooktylthiophan* (der Ausdruck „Isooktyl" wurde nur zur Unterscheidung von der isomeren Verb. gewählt), $C_8H_{16}S$, Kp_{50}. 94—96°, Kp_{760}. 183—185° unter teilweiser Zers., D^{20}. 0,8937. — *Nonylthiophan*, $C_9H_{18}S$, Kp_{50}. 106 bis 108°, Kp_{760}. 193—195°, D^{20}. 0,8997, Brechungsindex 1,4746. — *Decylthiophan*, $C_{10}H_{20}S$, Kp_{50}. 114—116°, Kp_{760}. 207—209°, D^{20}. 0,9074, Brechungsindex 1,4766. — *Undecylthiophan*, $C_{11}H_{22}S$, Kp_{50}. 128—130°, D^{20}. 0,9147, Brechungsindex 1,480. — *Quatuordecylthiophan*, $C_{14}H_{28}S$, Kp_{50}. 168—170°, Kp_{760}. 266—268°, D^{20}. 0,9206, Brechungsindex 1,4892. — *Sedecylthiophan*, $C_{16}H_{32}S$, Kp_{50}. 184—186°, Kp_{760}. 283—285° unter teilweiser Zers., D. 0,9222, Brechungsindex 1,4903. — *Oktodecylthiophan*, $C_{18}H_{36}S$, Kp_{50}. 198—202°, Kp_{760}. 290—295° unter teilweiser Zers., D^{20}. 0,9235.

In dem ursprünglichen Öl sind zweifellos noch höhere Glieder dieser Reihe enthalten, doch wurden diese nicht isoliert. Wie mit $HgCl_2$, geben die Thiophane auch mit H_2PtCl_6 Additionsprodd., die dicke, viskose Öle bilden. Beim Erhitzen mit C_2H_5J im Rohr werden in kleinen Prismen kristallisierende Additionsprodd., $C_nH_{2n}S \cdot C_2H_5J$, gebildet, die beim Erwärmen mit Ag_2O und W. alkal. Hydroxyde geben: $J\overset{\vee}{S}C_2H_5 \longrightarrow HO\overset{\vee}{S}C_2H_5$. Brom vereinigt sich mit fast explosiver Heftigkeit mit den Thiophanen unter Entw. einer dem Br äquivalenten Menge HBr. Das Verhalten gegen Br ist durchaus verschieden von dem der ungesättigten KW-stoffe. Wahrscheinlich vereinigt sich ein Teil des Broms mit dem S, aber infolge des leichten Ersatzes des Methylen-H beginnt sofort die Entw. von HBr. Die Thiophane werden durch oxydierende Agenzien leicht angegriffen. Die Oxydation schreitet leicht bis zur B. von H_2SO_4 fort, kann aber so geleitet werden, daß sie bei der B. von Sulfonen (aber nicht von Sulfoxyden) stehen bleibt. Die beste Ausbeute an Sulfonen wird erhalten, wenn das Öl langsam unter Kühlung einer Lsg. der 1,5-fachen ber. Menge $KMnO_4$ in der 30-fachen Menge W. zugesetzt wird. Die Lsg. wird mit Wasserdampf dest. und der Rückstand mit Ä. extrahiert. *Hexylthiophansulfon*, $C_6H_{12}SO_2$, wurde nicht vollkommen rein erhalten. — *Heptylthiophansulfon*, $C_7H_{14}SO_2$, dickes Öl, D^{20}. 1,1138. — *Oktylthiophansulfon*, $C_8H_{16}SO_2$, Öl, D^{20}. 1,1142. — *Nonylthiophansulfon*, $C_9H_{18}SO_2$, D^{20}. 1,1161. — *Undecylthiophansulfon*, $C_{11}H_{22}SO_2$, süßlich riechendes Öl, D^{20}. 1,1126. — *Duodecylthiophansulfon*, $C_{12}H_{24}SO_2$, wurde durch Oxydation der bei 142—144° (50 mm) sd. Fraktion mit $KMnO_4$ erhalten. D^{20}. 1,1372.

Ungesättigte KW-stoffe der Reihe C_nH_{2n} konnten in kleinen Mengen aus dem kanadischen Petroleum isoliert werden. Wahrscheinlich gehören dieselben der Äthylenreihe an. Sie wurden durch Analyse der mit HBr entstehenden Additionsprodd. identifiziert. *Hexylen* ist in geringer Menge in der bei 70—80° (760 mm) sd. Fraktion des kanadischen Petroleums enthalten. Bei 5-stündigem Erhitzen dieser Fraktion mit rauch. HBr auf 120° entsteht ein *Monobromhexan*, $C_6H_{13}Br$, Kp_{50}. 62—65°. Analog wurden dargestellt *Monobromheptan*, $C_7H_{15}Br$, aus den Fraktionen 98—102° (Kp_{50}. 76—80°, D. 1,1601), *Monobromoktan*, $C_8H_{17}Br$, aus der Fraktion 118—119° (Kp_{50}. 93—95°, D. 1,1836) u. *Monobromnonan*, $C_9H_{19}Br$, aus der Fraktion 140—141° (Kp_{50}. 110—113°, D. 1,2084). Aus höheren Fraktionen konnten keine solchen Additionsprodd. mit HBr erhalten werden. (Amer. Chem. J. 35. 404 bis 432. Mai. Case School of Applied Science. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 1a. Nr. 169889 vom 15/8. 1905. [14/4. 1906].

Wilhelm Venator, Düsseldorf, *Verfahren zur Aufbereitung von Erzen u. dergl.* Zur Trennung der einzelnen Teile des Aufbereitungsgutes (*Erztrübe*) wird letzteres mit W. innig vermengt in einem Behälter zum Absetzen gebracht, worauf die wenig W. enthaltenden Schichten dadurch leicht trennbar gemacht werden, daſs man den Gefäſsinhalt ganz oder bis zu einer bestimmten Höhe, bis zum Gefrieren abkühlt und dann die Schichten durch Abgieſsen des nicht Gefrorenen oder durch Zersägen trennt. Dabei kann man im ersteren Falle nach dem Abgieſsen des nicht gefrorenen Teiles die gefrorene Schicht nur zum Teil wieder auftauen oder die ganz aufgetaute Schicht wieder zum Teil gefrieren lassen, um weitere Trennungen zu erhalten.

Kl. 1a. Nr. 170801 vom 13/7. 1905. [10/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163363 vom 9/3. 1904.)

Otto Witt, Freiberg i. S., *Verfahren zur Aufbereitung von Kupfererzen.* Nach dem Hauptpat. wird das mäſsig gekörnte Erz der Selbstmahlung in Mischung mit einem feinkörnigen Stoff mittlerer, d. h. zwischen den Härten der zu trennenden Gruppen liegender Härte, vorzugsweise mit Eisenspänen unterworfen. Die weicheren Erzteile werden dabei in feinen Staub übergeführt, während die härteren Körner beinahe die Gröſse behalten, die sie im Anfange des Reibungsvorganges besaſsen. Das Pulver wird von letzteren getrennt und die Eisenspäne mechanisch, z. B. auf magnetischem Wege abgeschieden. Um dieses Verf. auf Kupfererze anwendbar zu machen, wird nun als mittelharter Stoff *kupferhaltiges Eisen*, das durch Schmelzen von eisen- und kupferhaltiger Schlacke und dergl. gewonnen ist, verwendet. Das dabei von diesem etwa abgeriebene Pulver ist kupferhaltig, so daſs dessen Beimischung zu dem erzeugten Erzpulver nicht schädlich ist; auſserdem ist die benutzte Eisenart sehr billig.

Kl. 1b. Nr. 169812 vom 5/11. 1903. [19/4. 1906].

Gustaf Gröndal, Djursholm, Schwed., *Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzschlämmen oder -sanden, besonders von Eisenerz.* Der Trübestrom flieſst unter einem quer zu ihm mit einer unteren Kante sicher streckenden Magneten und einem um diesen im unteren Teile in Richtung des Trübestromes gedrehten Fördermittel, z. B. in einer magnetisch indifferenten Hohltrommel aus Zink oder Messing mit eingelegten Eisenlamellen vorbei. Dabei liegt die untere Kante des Magneten so über einem Setzbehälter mit Überfalleinlaſs für das in W. aufgeschwemmte Gut (Trübe) u. gegenüberliegendem Überfallablaſs, daſs die unter dem Einfluſs des Magneten in der Schwebe gehaltenen, schwächer magnetischen Gutteilchen der den Setzbehälter durchflieſsenden Trübe noch unter dem Einfluſs des Magneten zu dem Abfluſsüberlauf gelangen. Die stark magnetischen Gutteilchen setzen sich an der Trommel fest u. werden von dort im gegebenen Moment abgespült, während die gänzlich unmagnetischen Teilchen im Setzbehälter zu Boden sinken und von dort abgelassen werden.

Kl. 4c. Nr. 169595 vom 3/6. 1905. [21/4. 1906].

Gasmaschinenfabrik Aktiengesellschaft, Amberg, *Mischregler zur Erzielung eines Gasgemisches von bestimmtem spezifischen Gewicht.* Um z. B. Gemische von

brennbaren Gasen und Luft von bestimmtem spez. Gewicht herzustellen, bedient man sich bereits der bekannten Gaswagen, die die Mengen der zu mischenden Gase durch Änderung der Querschnitte der Eintrittsöffnungen der zu mischenden Gase regeln. Diese Regler haben einen mit einer Gasart, bezw. Luft gefüllten, geschlossenen Verdrängungscylinder als Gewichtseinheit. Hierbei sind bei Temperatur-, Feuchtigkeits- und Barometerschwankungen bedeutende Gewichtsunterschiede der von der Aufsenluft beeinflufsten, zu mischenden Gase unvermeidlich, während dies bei dem in dem geschlossenen, als Gewichtseinheit dienenden Verdränger befindlichen Gase nicht der Fall ist, woraus sich Schwankungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches ergeben. Um dem abzuhelfen, wird der Innenraum des als Gewichtseinheit dienenden Verdrängers dauernd mit der atmosphärischen Luft in Verb. gebracht.

Kl. 4g. Nr. 170326 vom 2/8. 1905. [7/5. 1906].

Drägerwerk Heinr. & Bernh. Dräger, Lübeck, *Knallgasbrenner, insbesondere für Kalklichtlampen.* Dieser Knallgasbrenner besitzt zwei oder mehrere Saugdüsen, welche durch getrennte oder von einer Hauptleitung abgezweigte, abschliefsbare Sauerstoffleitungen gespeist werden, das brennbare Gas aus einer gemeinsamen Leitung ansaugen u. das Gasgemisch in eine Mischkammer treiben. Durch Ab- oder Anstellen der einzelnen Sauerstoffdüsen ist man nun im Stande, die Lichtstärke des Brenners beliebig zu regeln, was bei den bisher nur mit einer Saugdüse für die Zufuhr des Sauerstoffs versehenen Knallgasbrennern nur in sehr geringen Grenzen möglich war.

Kl. 12o. Nr. 170727 vom 19/4. 1904. [26/5. 1906].

Frederick Stearns & Co., Detroit (Mich., V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren.* Das Verf. besteht darin, dafs man die Mischung des gepulverten Säureanhydrids mit einer Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd so lange schüttelt, bis sich ein fester Nd. bildet, der aus fast reiner Superoxydsäure besteht. So erhält man z. B. *Bernsteinsuperoxydsäure* aus *Bernsteinsäureanhydrid* und *Wasserstoffsuperoxyd* nach der Gleichung:

$$2C_4H_4O_3 + H_2O_2 = C_8H_{10}O_8.$$

Das Prod. bildet sehr kleine, plattenförmige Kristalle, wl. in W., A., Essigsäure, Essigester, Ä., fast unl. in Chlf. und Bzl. Die Kristalle lösen sich in 120 Tln. W., beim Stehen der Lsg. findet Hydrolyse statt, so dafs sich dann eine weitere Menge Superoxydsäure auflöst:

$$\begin{matrix} CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \\ CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot OH \\ CH_2\cdot CO\cdot O\cdot OH \end{matrix}.$$

Sowohl die Superoxydsäure als auch die bei der Hydrolyse entstehende *Überbernsteinsäure* besitzen keimtötende Eigenschaften. Bei längerem Stehen der Lsg. zerfällt die Überbernsteinsäure in Bernsteinsäure u. Wasserstoffsuperoxyd. In der Patentschrift sind noch erwähnt: Die *Glutarsuperoxydsäure* aus Glutarsäureanhydrid und die *Peroxydphtalsäure* aus *Phtalsäureanhydrid* und Wasserstoffsuperoxyd.

Kl. 12o. Nr. 171146 vom 25/5. 1905. [26/5. 1906].

Rudolf Sommer, Wien, *Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride.* Es wurde gefunden, dafs sich die SS. in einfachster Weise und mit vorzüglichen Ausbeuten in *Säureanhydride* überführen lassen, wenn man *Siliciumtetrafluorid* auf die erwärmten, entwässerten Salze der SS. einwirken läfst. Da der nach dem Ab-

destillieren des Anhydrids verbleibende Rückstand durch Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Sand neuerdings auf Tetrafluorid verarbeitet werden kann, so läßt sich die Anhydrisierung der SS. mit Schwefelsäure, Sand und einer einmal zu beschaffenden Menge Flußspat durchführen. In der Patentschrift ist die Darst. von *Essigsäureanhydrid* und von *Bensoesäureanhydrid* ausführlich erläutert.

Kl. 12p. Nr. 170907 vom 10/1. 1905. [16/5. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Es wurde gefunden, daſs man die Umwandlung der *Dialkylthiobarbitursäuren* in *Dialkylbarbitursäuren* erzielen kann, indem man jene Körper mit l. Schwermetallsalzen, wie z. B. Blei- u. Kupfersalzen in Lsg., längere Zeit kocht. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylthiobarbitursäure.*

Kl. 22b. Nr. 170562 vom 29/6. 1904. [10/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe.* Behandelt man die durch Reduktion der im Pat. 167410 (vgl. C. **1906**. I. 1065) beschriebenen o-Nitroaminoanthrachinone erhältlichen *o-Diamine der Anthrachinonreihe*, z. B. das *1,2-* u. das *2,3-Diaminoanthrachinon*, mit *o-Diketonen*, z. B. mit *β-Naphtochinon*, *Phenanthrenchinon*, *β-Anthrachinon* oder dem *Oxydationsprodukt des Alizarinblaues*, so gelangt man zu sehr wertvollen Kondensationsprodd., welche allem Anscheine nach Azine und im Gegensatz zu den bisher bekannten Azinen Farbstoffe sind, welche ungebeizte Baumwolle in der Küpe anfärben. — *Azin aus 2,3-Diaminoanthrachinon und β-Naphtochinon*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{N}_{N}>C_{10}H_6$, Nädelchen, Lsg. in h. Nitrobz. gelb, in kons. H_2SO_4 rot, in 30%igem Oleum rotbraun; in alkal. Natriumhydrosulfitlsg. ll., orange. — Azin aus demselben o-Diamin und *Phenanthrenchinon*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{N}_{N}>C_{14}H_8$, gelbe Nädelchen, Lsg. in den vorgenannten Lösungsmitteln gelb; karmoisinrot, 2 Bänder im grünen Teil des Spektrums; leuchtend rot; wenig löslich orange. — Azin aus demselben o-Diamin und *β-Anthrachinon*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{N}_{N}>C_{14}H_8$, aus Anilin gelbe Prismen; Lsg. (wie vorstehend) gelb; grau; schmutziggrün; wl. orange. Durch Oxydation dieses Prod. erhält man einen gelben Körper, der durch Reduktion in einen blauen Küpenfarbstoff übergeht. — Azin aus demselben o-Diamin u. dem *Oxydationsprodukt des Alizarinblaues* (gelbe, prismatische Kriställchen, l., gelb, in Mineralsäuren; in organischen Lösungsmitteln zll., gelb; durch Reduktionsmittel wird Alizarinblau zurückgebildet, woraus sich der o-chinonartige Charakter des Oxydationsprod. ergibt); Lsg. (wie vorstehend) gelb; gelb; gelb; ll., braun. — Azin aus *1,2-Diaminoanthrachinon* und *Phenanthrenchinon*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{N}_{N}>C_{14}H_8$, gelbe, rosettenförmig gruppierte Nädelchen, Lsg. (wie vorstehend) gelb; karmoisinrot, 2 Bänder im grünen Teil des Spektrums; violett; blaue, wl. Flocken. — Bei der Kondensation aus demselben o-Diamin und *β-Naphtochinon* erhält man zwei Reaktionsprodd.: A) helle, bräunlichrote Nadeln, B) dunkle, körnige Kriställchen; die blaue Lsg. von A) in Salpetersäure (42° Bé.) wird beim Erwärmen intensiv rot, die blaugrüne Lsg. von B) braun; beide gehen durch Oxydation in ein gelbes Azin über, das bei der Reduktion einen blauen Küpenfarbstoff liefert. Lsg. beider (wie vorstehend) orangegelb; grün; schmutziggrün; wl. dunkle Flocken.

Schluſs der Redaktion: den 18. Juni 1906.

Klasse:

lung von — und dessen Homologen. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/12. 1905.

22a. F. 18094. **o-Oxymonoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 19/10. 1903.

22a. F. 21152. **Oxymonoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. F. 20612. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13/1. 1906.

22b. B. 41095. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/10. 1905.

Klasse:

22d. F. 19969. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines violetten —; Zus. z. Patent 168516. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16/8. 1905.

42l. Sch. 23088. **Rauchgase**, Vorrichtung zum Anzeigen des Kohlensäuregehaltes von — durch Absorption. Alfred Schlatter u. Ludwig Deutsch, Budapest. 19/12. 1904.

57b. B. 36829. **Entwickler**, Anwendung von Gemischen von Oxybenzolen und Amidophenolen als photographische —. Karl Buisson, Emmendingen, Baden. 30/8. 1904.

75a. G. 22088. **Platinbrenner**. Grünebaum & Scheuer, Berlin. 7/11. 1905.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN S. 42,** Gitschinerstr. 44.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. **Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

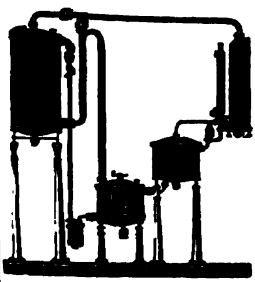
Berlin NW. 6. **R. Friedländer & Sohn.**

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,

fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,

D. R.-Pat. a.

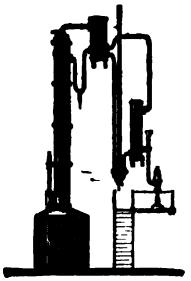
Vakuum-Apparate

Verdampf-Apparate

Extrakteure für alle Zwecke

Rektifizier-Apparate

Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.

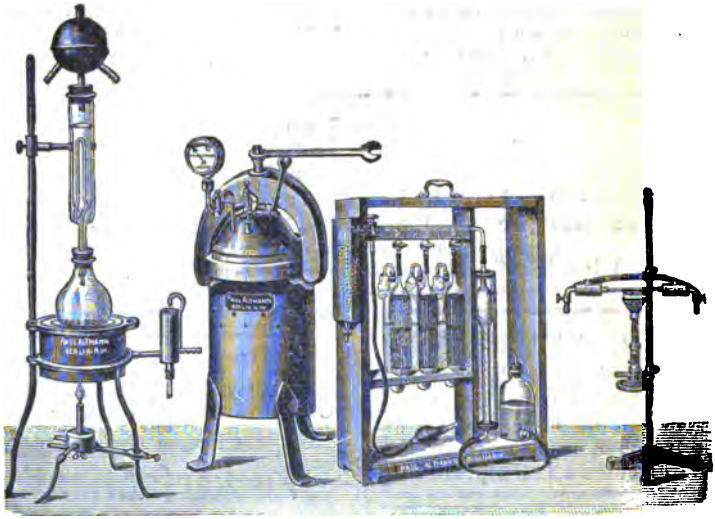


Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[83

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 S. gr.-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mark.

Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

Dresden-A. 19.

Preussischer Beamten-Verein

in Hannover.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.)

Billigste Lebensversicherungs-Gesellschaft für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunalbeamte, Geistliche, Lehrer, Lehrerinnen, Rechtsanwälte, Ärzte, Zahnärzte, Tierärzte, Chemiker, Ingenieure, Architekten, kaufmännische und sonstige Privat-Beamte.

Versicherungsbestand 283 973 788 Mk. Vermögensbestand 95 540 000 Mk.

Überschuss im Geschäftsjahre 1905: rund 3 030 000 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. **Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre.** Betrieb ohne bezahlte Agenten und deshalb die niedrigsten Verwaltungskosten aller deutschen Gesellschaften. Wer rechnen kann, wird sich davon überzeugen, dass der Verein unter allen Gesellschaften die günstigsten Bedingungen bietet. [118

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch

Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.

Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 2. S. 81—188.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2. 11. Juli.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Goetze (F. R. O.), Sterilisierbare Tropfflasche 81.
Müller (G.), Baumé-Spindel 81.
Rebenstorff (H.), Heber 81. — Wasserstoffheber für Explosionsverss. 81.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Landolt (H.), Änderungen d. Gesamtgewichtes chem. sich umsetzender Körper 82.
Friderich (L.), Konstanten a und b der Zustandsgleichung 82.
Palladino (P.), Osmotischer Druck 82.
The Svedberg, Elektr. Därst. kolloidaler Lagg. 82.
Trautz (M.) u. Anschütz (A.), Einfluſs des Lichtes auf das Kristallis. übersätt. Lagg. 83.
Weigert (F.), Wrkg. der Depolarisation 84.
Dorn (E.), Heliumröhren mit elektrolyt. eingeführtem Na und Ka 84.
Joseph (A. F.), Reziproker Ersatz von SS. in heterogenen Systemen 85.
Schaum (K.), Wissenschaftl. Photographie 85.
Baly (E. Ch. C.) und Desch (C. H.), Bez. zw. ultravioletten Absorptionsspektren und physik.-chem. Vorgängen 85.
de Watteville (C.), Spektroskopie phosphoreszierender Stoffe 85.
Van Laar (J. J.), Schmelzkurven bei festen Lagg. (oder isomorphen Gemischen) 86.
Ipatjew (W.), Einfluſs des Druckes auf den Gang der Katalyse 86. — Reduktionskatalyse 86. — Dehydratation unter dem katalyt. Einflusse der Tonerde 87.
Fouard (E.), Rk. vom Oxydasetypus durch die Halogenverbb. der selt. Erden 87.
Küspert (F.), Redukt. des $CaCO_3$. Glühen des Kalkspats. Oxydation gröſserer Eisenmengen zu Ferroferrioxyd. Gewinn. von CO_2 aus einer Siphonflasche 87. 88.

Anorganische Chemie.

Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Leitfäh. v. Luft in Berührung mit sich oxydier. Stoffen 88.
Luther (R.) u. MacDougall (F. H.), Rk. zw. Chlorsäure und HCl 88.
Nernst (W.), B. von NO bei hoh. Temp. 89.
Jellinek (K.), Zersetzungsgeschwind. v. NO 89.

Cooke (W. T.), Argon und Helium 90.
Olszewski (K.), Verflüss. v. Helium 90.
Manville (O.), Zustandsänd. des amorphen C mit der Temp. 90.
Tucker (S. A.) u. Bliss (H. J. W.), Elektr. Darst. von Borcarbid 91.
Kurnakow (N.) u. Shemtschushny (S.), Isomorphismus der K- und Na-Verbb. 91.
Ephraim (F.), Kolloid. Natriumchlorid 91.
D'Ans (J.), Saure Natriumsulfate 92.
Boizard (G.), Leitvermögen von $(NH_4)_2SO_4$ in Schwefelsäure und Wasser 92.
Rengade (E.), Oxydation des Cäsiums 92.
Finkelstein (A.), Dissoc. des $BaCO_3$ 93.
Hinrichs (G. D.), Atomgew. d. Terbiums 93.
Bjerrum (N.), Chromchloridsulfate 93.
Nance (J. T.), Rosten des Eisens 94.
Burton (E. F.) u. Phillips (P.), Suszeptibilität von Eisen in kolloid. Lsgg. 94.
Gröger (M.), Chromate des Co 95.
Werner (A.) u. Feenstra (R.), Dichlorotetrapyridinkobaltsalze 95.
Bach (A.), Einw. des Lichtes auf Uranylacetat 95.
Hahn (O.), Produkt des Aktiniums 96.
Rudge (W. A. D.), Wirkg. v. Ra u. anderen Salzen auf Gelatine 96.
Lewis (G. N.), Silberoxyd u. Silbersuboxyd 97.
Watson (E. R.), Silberdioxyd und Silberperoxynitrat 97.
Paal (C.) u. Leuze (W.), Kolloid. CuO 97. — Kolloidales Cu 97.
Vanino (L.) u. Hartl (F.), Organ. Doppelsalze mit $BiCl_3$ 98.
Pélabon (H.), Sulfide, Selenide u. Telluride des Zinns 99.
Vigouroux (É.), Ferrowolframate 99.
Shemtschushny (S.), Legier. des Zn mit Sb 100; des Mg mit Ag 100.
Smith (E. A.), Probe an Goldlegierungen 100.

Organische Chemie.

Henry (L.), Hexamethyläthan 101.
McIntosh (D.), Additionsprodd. v. Halogenwasserstoffsäuren an organ. O enthalt. Substanzen 101.
Rosenthaler (L.), Temperaturerhöhung beim Mischen etc. von Chlf. und Äther 101.
Auger (V.), Darst. organ. Arsenderivv. 101.
Rügheimer (L.), Einw. primärer Amine auf Aldehyde 102.
Ultée (A. J.), Ketoncyanhydrine 104.
Herzig (J.) u. Tichatschek (J.), Verdrängung von Acetyl durch Methyl 104.
Ter-Gazarian (G.), Orthobare Dichten von Acetonitril und Propionitril bis zum krit. Punkt 105.
Bredig (G.) u. Fraenkel (W.), Antikatalyt. Wrkgg. des Wassers 106.
Bevan (P. V.), Einw. von Wasser auf Monochloressigsäure 106.
Blaise (E. E.) und Bagard (P.), Stereoisomerie bei ungesätt. α,β-acykl. Säuren 106.
Böttcher (K.), Dialkylmalonamide 107.
Bougault (J.), Antimontartrat $C_4H_3O_6Sb$ 107.
Padoa (M.) u. Savarè (B.), Jodstärke 108.
Fernekes (G.), Quecksilberferricyanide 108.
Blanc (G.), Isolaurolen u. Isolauronolsäure 108.
Trephilew (H.), Methronsäure 109. — Tetrahydrochinondicarbonsäureester 110.
Lemoult (P.), Saure Phosphite prim. cykl. Amine 110.
Davis (O. Ch. M.), Thio- u. Dithiocarbamidderivate des Äthylenanilins u. der Äthylentoluidine 111.
Smiles (S.) u. Le Rossignol (R.), Aromat. Sulfoniumbasen 112.
Zincke (Th.) und Siebert (K.), Einw. von o-Nitrobenzaldehyd auf Phenole 113.
Cook (A. N.), Aluminiumphenolat 114.
Reverdin (F.) u. Delétra (E.), Nitrierung des Mono- u. Dibenzoyl-p-aminophenols 115.
Hedley (E. P.), Dynamische Isomerie des Phloroglucins 115.
Ssabanejew (A.), Kolloidliteratur 116.
Titherley (A. W.) und Hicks (W. L.), Acetyl- und Benzoylderivv. des Phtalimids und der Phtalaminsäure 116.
Bogert (M. T.) und Renshaw (R. R.), 4-Aminophtalsäuredimethylester 116.
Borsche (W.) u. Fels (A.), Acetonylbenzoylessigsäureester 118.
Reverdin (F.) u. Delétra (E.), Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure 119.
Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetatlsg. auf Olefinverbb. 119.
Balbiano (L.) und Paolini (V.), Analyse der Petroleumäther 120.
Balbiano (L.) und Nardacci (A.), Einw. von Merkuriacetat auf Anethol 120.
Tonazzi (U.) u. Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetat auf Methylchavikol 120.
Paolini (V.), Luzzi (E.) u. Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetat auf Safrol und Isosafrol 120.
Bernardini (F.) u. Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetat auf Methyleugenol und Methylisoeugenol 120.
Cirelli (D.) u. Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetat auf Asaron 121.
Mammola (G.), Paolini (V.) u. Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetat auf Apiol und Isoapiol 121.
Balbiano (L.) und Paolini (V.), B. von Aldehyden aus Glykolen 122.
Klages (A.) u. Sautter (R.), Optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe 123.
Bauer (H.) und Breit (E.), Einw. von Eisessigschwefelsäure auf β-Benzyl-β-styrylpropiophenon 124.
Bouveault (L.) u. Chereau (F.), α-Chlorcyklohexanon 125.
Paolini (V.), Vespignani (G.) und Balbiano (L.), Einw. von Merkuriacetat auf Pinen und Kampfen 126.
Walbaum (H.), Natürl. Moschusaroma 126.
Van Itallie (L.) und Nieuwland (C. H.), Surinamens. Copaivabalsam 126.
Kaufler (F.), Verseifungsgeschwind. von Naphtalindinitrilen 126.
Weiß (H.), Rinde und Früchte von Aegiceras majus 127.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 2. 11. Juli.

Apparate.

F. R. O. Goetze, *Sterilisierbare Tropfflasche mit luftdichtem Verschluſs ohne Rillen.* Die im Original abgebildete Flasche besitzt weder am Hals, noch am Stopfen die üblichen Rillen, sondern einen aus verschieden weiten Glasröhren konstruierten, eingeschliffenen Tropfverschluſs, der durch eine aufgeschliffene Glaskappe abgeschlossen werden kann, so daſs der Inhalt steril bleibt. — D.R.G.M. — Zu beziehen durch den Vf., Leipzig, Härtelstr. 4. (Pharm. Centr.-H. **47**. 465. 7/6.)
HAHN.

Gustav Müller, *Baumé-Spindel mit röhrenförmiger Milchglasskala.* Zum *Spindeln sehr heiſser Flüssigkeiten* schiebt Hersteller ein rundes Milchglasskalenrohr konzentrisch mit geringem Zwischenraum in den Stengel des *Aräometers* und verschmilzt das teller- oder trichterförmig erweiterte obere Ende mit dem Stengel, während das untere Ende auf einer Einschnürung aufsteht. — Zu beziehen von GUSTAV MÜLLER-Ilmenau. (Chem.-Ztg. **30**. 441. 9/5.) BLOCH.

H. Rebenstorff, *Neue Heberformen.* Vf. beschreibt einige bequem arbeitende Formen des Hebers, darunter eine, die aus einem U-förmigen Chlorcalciumröhrchen gemacht ist, dessen beide Öffnungen man mit grobem Mull (ca. 18 Maschen auf 1 cm) überbunden hat. Der Heber wird mit W. gefüllt, läſst sich dann leicht drehen, ohne auszufliefsen, wenn nur bei der Drehung die beiden Öffnungen in derselben Horizontalebene bleiben, u. ist nun auf Stunden zur Benutzung stets bereit. Die übrigen aus Glas gefertigten Heberformen können von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau bezogen werden. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 161—62. Mai. Dresden.)
LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Einen Wasserstoffheber für Explosionsversuche* hat Vf. aus einem etwa 15 mm weiten, U-förmigen Rohr hergestellt, dessen einer Schenkel 50 cm lang ist u. in einer 3—4 mm weiten Spitze endet, während der andere 15 cm lange Schenkel mit einem über das Ende hinausragenden, tief eingekerbten Kork versehen war, über den man eine offene Blechdose stülpte. Durch den langen Schenkel des mit den Mündungen nach oben gestellten U-Rohres leitet man H_2 ein u. entzündet nach Entfernung der Gaszuleitung das an demselben Schenkel wieder ausströmende H_2-Gas. Die Flamme wird kleiner, ihr Ton tiefer, u. schlieſslich erschüttert eine Explosion den App. Die Explosion hindert aber nicht, daſs eine Stichflamme unmittelbar danach am Ende des langen Schenkels von neuem ein bald von innen heraus absterbendes blaues Flämmchen erzeugt und damit den Beweis liefert, daſs die Explosion in einem Gasgemisch mit überschüssigem H_2 eingetreten war.

Die Heberwrkg. des App. zeigt sich besonders deutlich, wenn man den H_2 rasch unter die Blechbüchse einleitet. Eine Flamme erhält man dann am langen Schenkel erst, wenn man mittels eines leicht aufgesetzten Schlauchstückes einen

oder zwei Mund voll Luft zur Spitze herausgesaugt hat. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 162—63. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt, *Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.* (II. Mitteilung.) (Z. f. physik. Ch. 55. 589—621. — C. **1906**. I. 1131.) BLOCH.

L. Friderich, *Studien zur Zustandsgleichung: Die Bestimmung der Konstanten a und b.* Die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung entspricht nur dann den Tatsachen, wenn man weitere Annahmen über die Abhängigkeit der Größen *a* u. *b*, die man nicht als absolut konstant betrachten darf, vom Volumen *v* und von Druck und Temperatur macht. VAN DER WAALS hat zur Berechnung von *a* u. *b* eine Gleichung dritten Grades für *v* angegeben; er hat angenommen, daſs die drei Wurzeln derselben für *v* beim kritischen Punkt gleich werden. Vf. zeigt, daſs diese Annahme unrichtig ist. Will man nicht die ganze Gleichung verwerfen, so muſs man statt dessen die Bedingung setzen, daſs zwei Wurzeln für *v* gleich werden, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daſs die spezifischen Volumina der fl. und des Dampfes beim kritischen Punkt v_c gleich sind. Danach lassen sich dann, ohne eine weitere Annahme über die Natur der Funktionen von *a* und *b* diese beiden Werte beim kritischen Punkt berechnen. Vf. berechnet a_c und b_c für eine groſse Reihe von Verbb. — Es zeigt sich, daſs für alle normalen Fll. das Verhältnis $v_c : b_c = K$ konstant ist, im Mittel K 2,442. Für eine Anzahl von offenbar polymerisierten Fll. ist dieses Verhältnis nicht konstant. Da in der Formel für die Berechnung von *b* das Mol.-Gew. vorkommt, kann man andererseits, wenn man annimmt, daſs K normalerweise konstant sein soll, das wahre Mol.-Gew. beim kritischen Punkt und den Associationsfaktor A für diese Fll. berechnen. Es ist A für *Propionsäure* 1,02, *Essigsäuremethylester* 1,04, *Essigsäure* 1,3, *Propylalkohol* 1,02, *Äthylalkohol* 1,04, *Methylalkohol* 1,17. — Auch läſst sich aus dem Wert von K ableiten, daſs für alle normalen Fll. das Verhältnis der theoretischen DD. zur DD. bei der kritischen Temperatur gleich 3,85 ist.

Für andere als die kritischen Temperaturen lassen sich die Werte von *a* u. *b* ohne neue Annahmen nicht berechnen. An der Hand von YOUNGs Zahlen für Isopentan werden die möglichen Annahmen eingehend diskutiert. Weder die Annahme, daſs *a* und *b*, noch die, daſs nur *a* vom Volumen unabhängig, stimmt mit dem vorhandenen Zahlenmaterial. Auch die Hypothese, daſs *a* und *b* nur vom Volumen abhängig sind, befriedigt nicht. Doch bekommt man in allen Fällen Werte von *a*, die in der Gröſsenordnung untereinander übereinstimmen, u. die mit steigender Temperatur stark abnehmen. *a* ist also keinesfalls nur vom Volumen, sondern auch von Temperatur oder Druck abhängig. (Journal de Chimie Physique **4**. 123—39. 30/5. 1906. [Oktober 1905.] Paris.) BRILL.

Pietro Palladino, *Betrachtungen über den osmotischen Druck.* (Boll. Chim. Farm. **45**. 325—30. — C. **1905**. II. 1070.) ROTH-Cöthen.

The Svedberg, *Über die elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen. II. Mitteilung* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3616; C. **1905**. II. 1775). Vf. stellte fest, daſs bei seiner Methode der Herst. kolloidaler Metalllsgg. durch elektrische Zerstäubung von Metallflittern in organischen Lösungsmitteln, Bogenstrom die wirksame Form darstelle. Glimmstrom hat die gleiche Fähigkeit in geringerem

Grade. Bisher hatte Vf. hauptsächlich Äthyläthersole erzeugt, und jetzt ermittelte er, daſs insbesondere n-Propylalkohol oder Isobutylalkohol oder auch Aceton und Paraldehyd stabile Sollsgg. liefern. Ein anderes Mittel zur Stabilisierung besteht in dem Zusatz eines wenig dissociierten Elektrolyten mit groſsem, positivem Ion, z. B. Monobrombenzol. Von gleicher Wrkg. ist aber Temperaturerniedrigung. Z. B. gelang es, bei —10—20° und besonders bei —84° tiefgefärbte, blaue Sole des Mg stabil zu erhalten. Bei erhöhter Temperatur beginnen sie sofort zu koagulieren.

Die Kolloide der Alkalimetalle werden zweckmäſsig in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Für K, Rb, Cs sind tiefe Temperaturen anzuwenden. Um kolloidales Li zu gewinnen, muſs ein kleiner Rundkolben mit Ä. und mit Li-Stückchen gefüllt werden. In diesen schiebt man ein Glasrohr, das unten eine durchlöcherte Glocke trägt und in den Hals des Kolbens hineinpaſst. Im Innern des Glasrohres sind die Elektroden, zu denen die Fl. eingesaugt wird. Der App. für die übrigen Alkalimetalle hat ein Glasrohr, das unten rund geschmolzen und mit wenigen Löchern versehen ist. Die Farbe der Äthersole ist für:

	kleinere Teilchen	gröſsere Teilchen	Dampf
Li	braun	braun	—
Na	purpurviolett	blau	purpur
K	blau	blaugrün	blaugrün
Rb	grünlichblau	grünlich	grünlichblau
Cs	blaugrün	grünlichblau	

Mit steigendem At.-Gew. wandert die Farbe von der kleineren zur gröſseren Wellenlänge. Die Farbe ist von der Gröſse der Metallteilchen abhängig, sie wandert mit der Vergröſserung der Teilchen nach der gröſseren Wellenlänge. Die relative Stabilität nimmt ab vom Na bis Co.

Die kolloidalen Lsgg. der Erdalkalimetalle in Isobutylalkohol sind sehr stabil. Die Farbe dieser Lsgg. und der anderer Metalle sind im Original angegeben. Da Tl mit Isobutylalkohol reagiert, wurde dessen Äthersol hergestellt. Beim Hg erhält man bei tieferer Temperatur rehbraune, kolloidale Lsgg., die bei Zimmertemperatur nach 1—2 Stdn. koagulieren. Die Sole des Cu, Ag, Au, As, Sb scheinen weniger stabil als die aller anderen zu sein.

Vf. hat weiter die kolloidalen Lsgg. vom C, Si, Se, Te mit dieser Methode dargestellt. Viele Mineralien können mit diesem Verf. ebenfalls zerstäubt werden. Bei Stoffen mit noch geringerer Leitfähigkeit verwendet Vf. eine Funkenzerstäubung. Er benutzt dazu ein Aluminiumgefäſs mit konischen Seitenwänden, das in einen Glastrichter paſst, bedeckt mit einer Glasscheibe und führt einen Al-Draht ein, der ebenso wie das Al-Gefäſs die Elektroden der sekundären Spule eines Induktoriums bildet. Mit diesem App. gelingt die Darst. der Isobutylalkoholsole von S, P, HgO, CuO, Berlinerblau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1705—14. 12/5. [2/4.].) MEUSSER.

Max Trautz und **Arnold Anschütz**, *Beobachtungen über den Einfluſs des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen.* Ein solcher Einfluſs war von WIECHMANN (School of mines quarterly **17**. 342) und anderen beobachtet und als Photokristallisation bezeichnet worden. Vff. haben nun sorgfältige vergleichende Kristallisationsverss. im Licht u. in vollständiger Dunkelheit bei streng konstanter Temperatur mit einer Reihe von Verbb. vorgenommen. Verss. mit $BaClO_3$ zeigen meistens erste Abscheidung von Kristallen im Dunkeln. Verss. mit KNO_3 und Kaliumnatriumsulfat ergaben ebenfalls Auskristallisieren im Dunkeln, dagegen zeigten NH_4Cl, KCl und $CuSO_4$ positive Photokristallisation, doch sind die Resul-

tate untereinander wenig übereinstimmend u. durchaus unsicher. Die beobachteten geringen Einflüsse des Lichtes könnten darauf zurückzuführen sein, daſs die belichteten Lagg. wärmer wurden, was einerseits direkt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit steigern würde, andererseits, weil die wärmeren Lösungen weniger übersättigt sind, diese Geschwindigkeit herabsetzen würde. Ob überhaupt ein direkter Einfluſs des Lichtes vorhanden ist, bleibt unentschieden, doch kann dieser Einfluſs keinesfalls groſs sein. (Z. f. physik. Ch. **55**. 442—48. 18/5. [Januar.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt.) BRILL.

Fritz Weigert, *Studien über die Wirkung der Depolarisation. I.* Es wurde die Depolarisationsgeschwindigkeit eines Oxydationsmittels durch die Best. des Reststroms an einer kleinen rotierenden Kathode nach der Methode von NERNST u. MERRIAM (Z. f. physik. Ch. **53**. 235; C. **1905**. II. 1213) untersucht. Als Anode diente ein in $ZnSO_4$-Lsg. tauchender Zn-Stab, der sich in einer Tonzelle befand. An Stelle der von den früheren Autoren benutzten Drahtspitze als polarisierbare Elektrode wurde mit gutem Erfolg ein konzentrisch rotierender Platinring, an welchem die Diffusionsschicht überall gleiche Dicke besitzt, verwendet. Bei niedrigen Potentialen, also kleinen Wasserstoffpartialdrucken an der Kathode, wird die Depolarisationsgeschwindigkeit klein sein gegen die der Diffusion des Depolarisators, und die Reststromkurve wird nach einem Exponentialgesetz mit den Potentialen ansteigen. Allmählich wird jedoch die Diffusionsgeschwindigkeit mehr und mehr die Stromstärke bedingen, und die Kurve muſs horizontal bis zum Zersetzungspunkt verlaufen. Der steile Anstieg der Reststromkurve vor Eintritt in den horizontalen Teil wird bei um so niedrigeren Potentialen erreicht sein („Depolarisationspotential" nach MÜLLER, Z. f. anorg. Ch. **26**. 1; C. **1901**. I. 353), je gröſser die spez. Depolarisationsgeschwindigkeit des betr. Oxydationsmittels ist. Nach diesem Verf. wurde folgende Reihe — nach abnehmender Geschwindigkeit — gefunden: J_2, Br_2, MnO_4', JO_3', BrO_3', O_2, Cr_2O_7'', S_2O_8'', H_2O_2. Die Übertragung dieser Überlegungen auf anodische Depolarisatoren, also auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Reduktionsmitteln, soll Gegenstand einer 2. Unters. werden.

Sind an der Elektrode mehrere chemische Vorgänge möglich, so kann jedem einzelnen ein charakteristisches Gebiet der Reststromkurve entsprechen. So wurden bei der Oxydation von Jodion zwei horizontale Äste erhalten, der erste zwischen —0,56 und —1,2 Volt (gegen Wasserstoff = 0), entsprechend dem Vorgange $J' \longrightarrow J_2$, der zweite, viel höher liegende, zwischen —1,2 und —1,7 Volt, entsprechend der Oxydation des Jods zu Jodation. Auch der absolute Betrag des zweiten Reststroms läſst sich aus dem Diffusionskoeffizienten des Jods unter Annahme, daſs ein Jodatom beim Übergang in Jodation 5 negative Ladungen neutralisiert, quantitativ berechnen. Dieses Beispiel beweist, daſs man durch Beobachtungen der Stromstärke nach der NERNSTschen Anordnung einen Einblick in verwickelte chemische Rkk. gewinnen kann. (Z. f. Elektroch. **12**. 377—82. 18/5. [25/4.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Dorn, *Heliumröhren mit elektrolytisch eingeführtem Natrium und Kalium.* Nach GEHRCKE sind DORNs He-Röhren als Indikatoren für elektrische Wellen (Ann. der Physik [4] **16**. 784; C. **1905**. I. 1356) weniger empfindlich als WARBURGsche N_2-Röhren mit elektrolytisch eingeführtem Na. Führt man zwischen die Paralleldrähte einer He-Röhre elektrolytisch Na oder K ein, so sind die Röhren den WARBURGschen Röhren gleich oder überlegen. Man kann sie auch bei schwacher, künstlicher Beleuchtung verwenden. Demonstrations- u. Meſsverss. mit ihnen werden beschrieben. Die Röhren können von GOETZE-Leipzig bezogen werden. (Ann. der Physik [4] **20**. 127—32. 11/5. [15/3.] Halle a/S.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Francis Joseph, *Reziproker Ersatz von Säuren in heterogenen Systemen.* (J. Chem. Soc. London **89**. 823—32. Mai. — C. **1906**. I. 1593.) SACKUR.

Karl Schaum, *Wissenschaftliche Photographie VII.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 77—80. 20/2. Marburg a. L.) HAHN.

E. Ch. C. Baly und **C. H. Desch**, *Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Vorgängen.* Die bisherigen Resultate der Vff. (J. Chem. Soc. London **85**. 1029 u. **87**. 766; C. **1904**. II. 417. 691 u. C. 1905. I. 1234) werden zusammengefafst. Die Absorption bestimmter Strahlen bei der Umwandlung tautomerer Formen ineinander mufs auf einem periodischen Vorgang beruhen, wahrscheinlich auf dem Bindungswechsel der Atome. Eine Erklärung dieser Erscheinungen wird auf Grund der J. J. THOMSONschen Auffassung der Atome als Systeme von Elektronen versucht. Danach entstehen bei B. einer chemischen Verb. durch Übertragung eines oder mehrerer Elektronen von einem Atom auf das andere eine oder mehrere FARADAYsche Kraftröhren, deren jede einer Bindungseinheit entspricht. Durch den Bindungswechsel bei der Umwandlung Tautomerer erfolgt B. und Zerstörung von Kraftröhren, daher Störungen im System in Form von Schwingungen. Die Schwingungszahlen derselben können so grofs werden wie die von Lichtwellen, dann werden Lichtstrahlen der gleichen Wellenlänge in diesem System absorbiert.

Eine Vergröfserung der unmittelbar am schwingenden Elektron befindlichen Masse bewirkt Verzögerung der Bewegung desselben, daher Abnahme der Schwingungszahl. Damit stimmt überein, dafs die Emissionsspektra ähnlicher Elemente mit steigendem At.-Gew. eine Verschiebung der Serien gegen Rot zeigen.

Von diesem Standpunkt wird auch die Theorie der Lagg. betrachtet. Wie HARTLEY (J. Chem. Soc. London **83**. 221; C. **1903**. I. 218) gefunden hat, zeigen verd. Lagg. von Nitraten einen Absorptionsstreifen, der sich, je nach dem At.-Gew. des Metalles, verschiebt. Man kann also die Ionen nicht als voneinander völlig unabhängig betrachten. Vielmehr ist anzunehmen, dafs dieselben durch eine FARADAYsche Kraftröhre verbunden sind. Die ionisierenden Lösungsmittel wirken kraft ihrer zweifellos vorhandenen Affinität zu dem gelösten Stoff so, dafs sie die Kraftröhren verlängern. Geschieht das so stark, dafs zwischen allen verschiedenen Molekeln, die durch das Auseinanderzerren der Kraftröhren einander nahe kommen, ein Austausch von Ionen möglich wird, so ist das Salz vollständig dissociiert. Der „Dissociationsgrad" ist ein Mafs für die Anzahl der Austausche pro Zeiteinheit. Genügt die Dehnung der Kraftröhren nicht, um den Austausch der Ionen zu ermöglichen, so ist das Salz „nicht ionisiert".

In den Lagg. tautomerer Verbb. sind die Kraftröhren, die das labile Atom mit dem Molekülrest verbinden, so weit gedehnt, dafs die Atome ihren Platz im Molekül wechseln können. Ein Mafs für die Zahl der in der Zeiteinheit umgewandelten Moleküle, also für die Zahl der vollständig verlängerten Kraftröhren bildet die Beständigkeit der Absorptionsstreifen dieser Verbb. Für diese Beständigkeit mufs es ein Maximum geben, wenn alle Kraftlinien vollständig gedehnt sind. Da NaOH-Zusatz die Persistenz der Absorptionsstreifen erhöht, mufs also weiterer Zusatz von NaOH schliefslich zu einem Maximum führen. Dies wird durch Versuche mit *Benzoylbernsteinsäureäthylester* bestätigt. (Z. f. physik. Ch. **55**. 485—501. 18/5.) BRILL.

C. de Watteville, *Über eine neue Anordnung zur Spektroskopie phosphoreszierender Stoffe.* Es ist seit langem bekannt, dafs phosphoreszenzfähige Stoffe durch den elektrischen Funken zum Leuchten gebracht werden. LENARD hat daraufhin ein elektrisches Phosphoroskop konstruiert (Ann. der Physik [3] **46**. 637.

1892), dem jedoch verschiedene Übelstände anhaften. Vf. beschreibt daher eine neuere bessere Anordnung, die durch eine Figur erläutert wird und im Ref. kurz nicht wiederzugeben ist. Das erzeugte Phosphoreszenzlicht ist sehr intensiv. Bei *Fluor* z. B. genügt eine Exposition von 1—2 Stdn., um mit einem gewöhnlichen Spektroskop das Spektrum zu photographieren. Dasselbe besitzt im ultravioletten Teil sehr scharf ausgeprägte Linien, deren Wellenlänge unabhängig von der Natur der Elektroden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1078—80. [14/5.*].) SACKUR.

J. J. Van Laar, *Über den Verlauf der Schmelzkurven bei festen Lösungen (oder isomorphen Gemischen) in einem speziellen Fall.* DAY u. ALLEN (Z. f. physik. Ch. **54**. 1; C. **1906**. I. 389) haben den Fall erörtert, daſs die Schmelzkurven $T = f(x)$ und $T = f'(x)$ für die flüssige und feste Phase nahezu geradlinig zusammenfallen. Vf. leitet mathematisch aus den allgemeinen Gleichungen für Schmelzkurven die Bedingungen ab, die für diesen Fall erfüllt sein müssen. Es muſs dann q_1/T_1 nahezu $= q_2/T_2$, u. es müssen sowohl diese Verhältnisse, als auch $T_1 - T_2 : T_1$ klein sein. (T_1 und T_2 bedeuten die beiden absoluten Schmelztemperaturen, q_1 u. q_2 die entsprechenden Schmelzwärmen.) Für den von DAY u. ALLEN untersuchten Fall isomorpher Gemische von *Anorthit* u. *Albit* ist q_1/T_1 sehr groſs; während sie also die Schmelzkurven als zusammenfallende, fast gerade Linien zeichnen, müssen diese theoretisch eine deutlich geöffnete Schlinge bilden. (Z. f. physik. Ch. **55**. 435—41. 18/5. [Januar.].) BRILL.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* X. Mitteilung: *Einfluſs des Druckes auf den Gang der Katalyse.* (Forts. von Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 813; C. **1904**. II. 1020. 1563.) Nachdem Vf. durch frühere Unterss. festgestellt hatte, daſs die pyrogenetische Zers. der Alkohole in geschlossenen Gefäſsen in Ä. und W. einen typischen Fall der Dissociation gasförmiger Körper darstellt, versucht er, die Rolle des Druckes bei dieser Rk. aufzuklären. Mit *Äthylalkohol* ausgeführte Verss., bei denen der Erhitzungsapp. von vornherein mit N, CO_2 u. H unter verschiedenen Drucken beschickt war, ergaben, daſs CO_2 und N auch bei Anfangsdrucken von 50, resp. 78 Atmosphären keinen merklichen Einfluſs auf den Gang der studierten Zers. ausübten. H dagegen verursachte unter denselben Bedingungen eine weitere Reduktion der gebildeten Zersetzungsprodd.

Weiter untersucht Vf. die Zers. des *Äthylens* in geschlossenen Gefäſsen unter dem vereinigten Einflusse des Druckes und der Temperatur und findet, daſs bei Temperaturen von 400—450° hauptsächlich eine Polymerisation desselben zu höheren KW-stoffen der Reihe C_nH_{2n} erfolgt. Durch überschüssigen H werden diese Verbb. zum gröſsten Teil in gesättigte KW-Stoffe umgewandelt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 63—75. 25/5. 1906. [2/12. 1905.] Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) V. ZAWIDZKI.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* XI. Mitteilung: *Reduktionskatalyse.* Zur Aufklärung der Frage nach der Umkehrbarkeit der pyrogenetischen Zers. der Alkohole hatte Vf. Verss. über die Reduktion der Aldehyde und Ketone durch komprimierten Wasserstoff, in Ggw. von Fe, Ni, Cu und Al, angestellt. Es zeigte sich, daſs Aceton bei 400° und in Ggw. von Fe durch H teilweise zu Isopropylalkohol reduziert wird. Unter gleichen Bedingungen wird Acetaldehyd verharzt und teilweise in CO und Methan zersetzt. In Ggw. von reduziertem Ni und bei Temperaturen von ca. 200° werden Ketone vollständig zu sekundären Alkoholen, aromatische Alkohole u. Aldehyde zu entsprechenden KW-stoffen oder hydroaromatischen Verbb. reduziert, wobei die erhaltenen Reduktionsprodd. in vollkommen reinem Zustande auftreten. Auf diese Weise erhielt Vf.:

aus *Aceton* Isopropylalkohol, aus *Methyläthylketon* Methyläthylcarbinol, aus *Benzaldehyd* Toluol und Hexahydrotoluol, aus *Benzylalkohol* Toluol und Hexahydrotoluol, aus *Benzoin* Dibenzyl, aus *Benzol* Hexahydrobenzol, aus *Phenol* Hexahydrophenol, aus *Hydrochinon* Chinit und aus *Kampfer* Borneol. Wurde die Reduktionstemperatur über 300° gehalten, so erfolgte Spaltung des Benzolringes, und als Hauptprodukt der Zersetzung trat Methan auf. Hexamethylen-KW-stoffe wurden durch Erwärmen in Ggw. von Fe in aromatische KW-stoffe verwandelt. So erhielt Vf. aus *Hexamethylen* Benzol, aus *Hexahydrophenol* und *Menthol* Hexanon u. Menthon. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 75—92. 25/5. 1906. [7/12. 1905.] Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* XII. Mitteilung: *Dehydratation unter dem katalytischen Einflusse der Tonerde.* In Ergänzung früherer Unterss., die ergeben hatten, daſs Tonerde sowohl die Dehydrogenisation der Alkohole, wie auch manche Isomerisationsvorgänge beschleunigt, zeigt Vf., daſs in Ggw. dieses Katalysators eine Dehydrogenisation der cyklischen *Polymethylenalkohole* stattfindet. So erhielt er bei 350° aus Menthol Menthen, aus Borneol Bornylen u. aus Hexahydrophenol Tetrahydrobenzol. Andererseits werden Aldehyde polymerisiert. Aus Acetaldehyd erhält man Paraldehyd, aus Isobutylaldehyd Triisobutylaldehyd. Pinakon isomerisiert zu Pinakolin. Schliefslich werden *Glykole* in entsprechende Aldehyde verwandelt, die ihrerseits eine Polymerisation erleiden. So erhält man aus Äthylenglykol hauptsächlich ein Gemisch von Acet- u. Paraldehyd. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 92—97. 25/5. 1906. [30/12. 1905.] Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

E. Fouard, *Über eine Reaktion vom Oxydasetypus, hervorgerufen durch die Halogenverbindungen der seltenen Erden.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 796; C. **1906**. I. 1486.) Die in gleicher Richtung mit Thorium-, Cerium-, Lanthan-, Neodym-, Praseodym- und Samariumchlorid einerseits und Hydrochinon andererseits angestellten Verss. ergaben, daſs die Chloride der seltenen Erden sehr energische Katalysatoren sind. Während in Ggw. von NaCl vom *Hydrochinon* nur 17,82% des vorhandenen O absorbiert wurden, betrug die Absorption in Ggw. von $LaCl_3$ 22,60%, in Ggw. von $PrCl_3$ 53,35%, in Ggw. von $NdCl_3$ 54,23%, in Ggw. von $CeCl_3$ 57,71%, in Ggw. von $ThCl_3$ 63,10%, in Ggw. von $SmCl_3$ 75,75%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1163—65. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

F. Küspert, *Chemische Unterrichtsversuche.* 1. *Reduktion des Calciumcarbonats.* Zum Nachweis des Kohlenstoffs im Kalkstein, dem allerdings der Nachweis des CO_2 vorausgegangen sein soll, mischt Vf. 5 g Kalkstein mit 4 g Mg-Pulver, entzündet das Gemisch auf einem Ziegelstein mit einer Bunsenflamme oder nach Glühendmachen im Reagenzrohr mit dem Köpfchen eines schwedischen Zündholzes u. weist nach der Behandlung der im Inneren schwarz gewordenen M. mit verd. HCl amorphe Kohle als unl. Rückstand nach. — 2. *Glühen des Kalkspats.* Das Kalkbrennen läfst sich zeigen, wenn man Spaltungsrhomboeder des Kalkspats auf Asbesttellerchen mit der Gebläseflamme erhitzt. Die Rhomboeder ändern ihr Aussehen, ohne die Form zu verändern oder zu zerspringen, und erlauben daher auch in der Regel, den Gewichtsverlust mittels der Wage zu zeigen. — 3. *Oxydation gröſserer Eisenmengen zu geschmolzenem Ferroferrioxyd* erfolgt, wenn man auf gereinigte Eisenfeilspäne ein kleines Stückchen glühende Holzkohle legt und einen kräftigen Sauerstoffstrom darauf bläst. Die Späne schm. zu einer blendend weifsglühenden M. zusammen und bleiben auch noch nach Abstellen des O_2-Stromes einige Zeit in unveränderter Weifsglut. Die Oxydation hat sich bis auf den Boden

des Tiegels fortgesetzt u. liefert nach dem Erkalten einen von Hohlräumen durchsetzten schwarzgrauen, spröden Schmelzblock. Der Vers. beweist die Notwendigkeit des Schutzes des geschmolzenen Eisens durch die Schlacke im Hochofenprozeſs. — 4. *Gewinnung von CO_2 aus einer Siphonflasche* nach Umkehrung der Flasche u. Öffnen des Verschluſshebels zur Entfernung der Fl. im Steigrohr. Aus einer Literflasche, die unter 7 Atmosphären gefüllt worden war, ließen sich 3,5 l CO_2 abzapfen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 166—67. Mai. Nürnberg.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Die Leitfähigkeit von Luft in Berührung mit sich oxydierenden Stoffen.* Veranlaſst durch eine Beobachtung BARLOWS über die Verzögerung der Elektroskopentladung, die einige Sorten Paraffine und Gallensteine verursachen, sowie eine Arbeit von SCHENCK, MIHR u. BARTHIEN, die dasselbe Gebiet berührt, veröffentlichen Vf. Mitteilungen, die ihnen im Dezember 1904 von **Elster** u. **Geitel** in Wolfenbüttel über die Veränderung der Leitfähigkeit der Luft in Berührung mit oxydierbaren Stoffen gemacht worden sind. Läſst man die Luft sich mit Triäthylphosphin, Benzaldehyd, Terpentinöl oder Pinen beladen, so erniedrigt sich die Entladungsgeschwindigkeit jedesmal auf nahezu die Hälfte, während sie durch Einführen von nur einer Spur Phosphor auf das $4^1/_2$-fache gesteigert wurde. Hängt diese Erscheinung der Verminderung der Entladungsgeschwindigkeit, wie ELSTER und GEITEL vermuten, mit der B. sog. Molionen zusammen, so muſs durch Vergröſserung der Oxydationsgeschwindigkeit und damit Zunahme der Ionisation die Leitfähigkeit der Luft zunehmen. Vff. haben dafür schon Anhaltspunkte gefunden und wollen deshalb in einer folgenden Arbeit die Mengenverhältnisse, in denen die genannten Stoffe in der Luft anwesend sind, und ihre Oxydationsgeschwindigkeit zum Gegenstand einer eingehenderen Unters. machen. (Chemisch Weekblad **3**. 331—34. 26/5. [Mai.] Helder.) LEIMBACH.

R. Luther und **F. H. Mac Dougall**, *Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure.* SAND (Z. f. physik. Ch. **50**. 465; C. **1905**. I. 423) hatte gefunden, daſs diese Rk. pentamolekular verläuft, u. daraus für den Mechanismus der Rk. weitere Schlüsse gezogen. Vff. haben die Verss. von SAND wiederholt, in gleicher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit bei 70° bestimmt u. gut mit SAND übereinstimmende Zahlen erhalten. Eine genaue Betrachtung der einzelnen Verss. zeigte aber, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig ist von der Größe des Dampfraumes der Versuchsröhrchen, was darauf hindeutet, daſs das entstehende Cl verzögernd wirkt. Damit würden alle Rechnungen und Schlüsse SANDs über diese Rk. unrichtig werden. Tatsächlich bestätigen spezielle Verss. diese Wrkg. des Cl, und zwar ergab sich die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Chloratkonzentration. Es wurden neue Versuchsreihen bei 75° ausgeführt, bei denen der Chlorverlust praktisch vermieden war, und die Geschwindigkeitskonstanten unter obiger Annahme berechnet. Diese Konstanten lassen sich gut wiedergeben, wenn man annimmt, daſs die kinetische Gleichung für die Rk. bei 75° die folgende ist: $\frac{d(Cl_2)}{dt} = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(ClO_3')(H^{\cdot})^2(Cl')^3}{\sqrt{(Cl_2)}}$.

Danach spielt bei dieser Rk. intermediär wahrscheinlich das von BRAY (Z. f. physik. Ch. **54**. 569; C. **1906**. I. 895) untersuchte Gleichgewicht:

$$ClO_3' + 2H^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

eine Rolle. (Z. f. physik. Ch. **55**. 477—84. 18/5. [Februar.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) BRILL.

W. Nernst, *Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen.* Der Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen bereits früher veröffentlicht worden (vergl. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 261; C. **1904**. II. 1368). (Z. f. anorg. Ch. **49**. 213—28. 14/5. [22/3.] Berlin. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Karl Jellinek, *Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur.* Auf Veranlassung von NERNST hat Verfasser die Geschwindigkeit der Reaktion $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ in einem grofsen Temperaturintervall zu messen unternommen. Bei niedrigeren Temperaturen wurde Stickoxyd, das sich nach DEVENTER leicht rein herstellen läfst, benutzt. Zur Analyse erwies es sich als zweckmäfsig, das bei der Zersetzung entstandene NO_2 zu messen, daraus die Menge des dissociierten Stickoxyds und die des entstandenen N zu berechnen. NO_2 wird mit 1 Mol. NO von H_2SO_4 zu Nitrosylschwefelsäure gebunden und durch Hg als NO abgeschieden. Die ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung wird hier übergangen. Bei niedrigeren Temperaturen machte sich die katalytische Beschleunigung der Rk. durch Pt geltend. Die Verss. geschahen daher von 689—1350° in Porzellangefäfsen. Bei niedrigeren Temperaturen wurde reines Gas, bei höheren ein Gemenge aus NO u. N verwendet. In Tabellen des Originals sind die erhaltenen Zahlen angegeben, wie sie bestimmt und wie sie verwertet wurden. Es findet sich so die Gasmenge, welche in der min. bei Atmosphärendruck u. Zimmertemperatur durch einen Querschnitt ging, die gleiche Menge bei der Versuchstemperatur, die Anfangskonzentration a von NO in Mol.: ccm, die Konzentration des zers. NO bei den Bedingungen des Vers., die Konzentration des übrig bleibenden NO und die Geschwindigkeitskonstanten für monomolekulare und bimolekulare Rk. berechnet. Aus den letzteren ergibt sich, dafs die Zahlen für die bimolekulare Rk. innerhalb gewisser Grenzen konstant sind, während die für die monomolekulare berechneten sehr stark variieren. Die Rk. verläuft daher zweifellos nach dem Schema: $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$.

Die Verss. ergeben ferner, dafs die MEYER-LANGERsche Behauptung, NO bleibe bis 1200° unzers., unrichtig ist. Es dissociiert schon in mäfsigen Zeiträumen bei 689° in kleinen, doch meßbaren Beträgen. Ein Einfluß der Feuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der Rk. war nicht zu konstatieren.

In dem Temperaturintervall 1347—1605° wurde eine Pt-Birne benutzt u. statt NO ein Gemisch von NO_2 und Luft. Letzteres wurde durch eine Funkenstrecke erzeugt. Es zerfällt in $O + NO$, dieses in $N + O$. Bis 1500° ist die Dissociationsrichtung fast ausschlaggebend, und die Rk.-Ordnung wird durch die katalytische Wrkg. des Pt scheinbar monomolekular. Bei 1600° ist die B. von NO aus N und O nicht mehr zu vernachlässigen, es mufs deshalb für die monomolekulare Rk. die die Formel I. und für die bimolekulare II. angewandt werden:

$$\text{I.}\quad k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a-x_0}{x-x_0}; \qquad \text{II.}\quad 2x_0k_2 = \frac{1}{t}\frac{(a-x)(x+x_0)}{(a+x_0)(x-x_0)}$$

(t Erhitzungszeit, a Anfangskonzentration des NO, x Konzentration zur Zeit t, x_0 Gleichgewichtskonzentration, k_2 bimolekulare, k_1 monomolekulare Zers.-Konstante).

Die Gleichgewichtskonzentration wurde nach der Methode von NERNST ermittelt aus den Reaktionsgeschwindigkeiten, bei denen das Gleichgewicht wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht erreicht wird. Die weiteren Einzelheiten der Berechnung lassen sich im Auszug nicht klar wiedergeben. Das Resultat ist, dafs

die Rk. auch bei 1600° bimolekular ist, und $x_0 = 4{,}2$ der richtige Gleichgewichtswert ist, der mit dem von NERNST ermittelten 4,3 in guter Übereinstimmung steht.

Die Temperaturmessungen bei 1650° im Iridiumofen geschahen mit dem WANNERschen Pyrometer u. lieferten das Ergebnis, daſs die Rk. auch bei dieser Temperatur bimolekular ist. Die Zahl des aus Luft gebildeten NO pro l ist 5,2, die bei der Zers. des NO gefundene 8 ccm; beide sind zusammen eine gute Bestätigung der NERNSTschen Zahl 6,5 ccm für das Gleichgewicht.

Durch die Verss. waren die k-Werte über ein Temperaturgebiet von 1060° (von 690—1750°) bestimmt worden, und es handelte sich darum, die Abhängigkeit des k von der Temperatur durch eine Formel auszudrücken. Es zeigte sich, daſs die Gleichung: $\log k = AT + B$ Werte lieferte, die am besten mit den beobachteten im Einklang standen. Allerdings sind z. B. bei 1605 u. 1750° bedeutende Differenzen vorhanden, doch lassen sich diese auf die katalytische Wrkg. der Pt- und Ir-Gefäſse zurückführen. Um der theoretischen Forderung zu genügen, daſs k bei 0° (absolut) = 0 wird, ist die Formel noch durch ein Glied zu ergänzen $\log k = AT + B - \frac{C}{T}$, wo C eine Konstante ist.

Das Studium der Rk.-Geschwindigkeiten über 1750° scheitert zunächst an technischen Schwierigkeiten. Auf einem Umwege, nämlich durch Explosionsverss. kann man aber über den Verlauf der Rk. bei hohen Temperaturen einen Einblick gewinnen. Vf. zeigt insbesondere, wie man mit der oben angegebenen Gleichung II. die Erhitzungszeit bei den Explosionsverss. berechnen kann. Die Erhitzungszeit wächst demnach mit dem Anfangsdruck u. ist kleiner als $^1/_{1000}$ sek. von der Gröſsenordnung 10^{-4} sek. bei 2580—2675° unter Atmosphärendruck. Da diese Gröſsenordnung mit anderen Erwägungen übereinstimmt, so ist dadurch eine Stütze für den annähernden Verlauf von k gegeben. Eine weitere Verwertung der Resultate besteht in der Berechnung der absoluten Zersetzungs-, resp. Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Um reines NO von Atmosphärendruck auf die Hälfte zu zersetzen ist in Minuten erforderlich, z. B. bei 900° $7{,}35 \cdot 10^8$, 1500° 3,30, 3100° $2{,}25 \cdot 10^{-9}$ und für die B. der Hälfte des möglichen NO bei 1500° $9{,}81 \cdot 10^{-3}$, 2100° $8{,}43^{-2}$, 3100° $3{,}10 \cdot 10^{-8}$. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 229—76. 14/5. [7/3.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Ternent Cooke, *Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium.* (Z. f. physik. Ch. **55**. 537—46. — C. **1906**. I. 897.) BLOCH.

K. Olszewski, *Weitere Versuche, Helium zu verflüssigen.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 139—44. Mai. — C. **1905**. II. 1221.) BLOCH.

O. Manville, *Zustandsänderungen des amorphen Kohlenstoffs unter dem Einfluſs der Temperatur und unter der Wirkung von Temperaturschwankungen.* Bringt man pulverisierte, gesiebte, von eingeschlossenen Gasen zuvor befreite Kohle in einen O-Strom, dessen Geschwindigkeit etwa 1 l pro Stunde beträgt, so verbinden sich C und O zu CO_2 und CO, und zwar beträgt die Bildungstemperatur der CO_2 85°, des CO 140°. Erhitzt man diesen Kohlenstoff nunmehr im Vakuum von 15° auf 350° und läſst ihn darauf langsam wieder erkalten, so ändern sich die angegebenen Reaktionstemperaturen mit jeder Temperaturwelle bis zu einem Grenzwert, der im vorliegenden Falle nach 20 Temperaturwellen von 15—350° für CO_2 240°, für CO 300° beträgt. Beginnt man jetzt, den Kohlenstoff im Vakuum auf 450° zu erhitzen und abwechselnd langsam wieder erkalten zu lassen, so gehen die Reaktionstemperaturen auf 97° für CO_2 u. 220° für CO zurück. Unterwirft man den Kohlenstoff darauf im Vakuum den gleichen Temperaturwellen von 15—350°, wie zuvor, so

ändern sich die Reaktionstemperaturen von neuem, um nach 20 Temperaturwellen die Werte 245° für CO_2 und 307° für CO zu zeigen.

Wiederholt man die gleichen Verss. für jede Temperaturwelle, so konstatiert man stets eine Änderung in dem Zustande des Kohlenstoffs, wenn derselbe die gleiche Temperatur einer Temperaturwelle aufwärts und abwärts passiert. Geht man von einer gewissen Geschwindigkeit der B. der CO_2 aus und bezeichnet mit τ_1, τ_2, τ_3 die Temperaturen, bei welchen diese Geschwindigkeit während der Erhitzungsphase in der 1., 2., 3. Temperaturwelle erreicht wird, und mit t_1, t_2, t_3 die Temperaturen, bei welchen diese Geschwindigkeit während der Abkühlungsphase unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erzielt wird, so konstatiert man, daſs die Temperaturen τ_1, τ_2, τ_3 und t_1, t_2, t_3 einem gewissen Grenzwert τ_n, bezw. t_n zustreben, u. daſs die Grenze τ_n einer Temperatur entspricht, welche stets bedeutend höher ist als diejenige, welche durch den Grenzwert t_n ausgedrückt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1190—93. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

S. A. Tucker u. **H. J. W. Bliss**, *Die Darstellung von Borcarbid im elektrischen Ofen.* Die Verb. B_6C ist zuerst von JOLY (C. r. d. l'Acad. des sciences **97**. 456) beschrieben worden, und MOISSAN („Le Four Électrique") hat drei Methoden zur Darst. dieser Verb. angegeben. MÜHLHÄUSER (Z. f. anorg. Ch. **5**. 92) hat ein Borcarbid *BC* beschrieben, das durch Erhitzen von B_2O_3 und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt worden war. Vff. berichten über Verss. zur Darst. von *Borcarbid* aus B_2O_3 und C. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daſs B_2O_3 bei der notwendigen hohen Temperatur sich teilweise verflüchtigt. Nur bei direkter Erhitzung im Flammenbogen gelang es, etwas gröſsere Mengen Carbid zu erhalten. Als Ofen wurde ein Graphittiegel verwendet, der den einen Pol bildete, während der andere Pol aus einem vertikal durch die Öffnung des Tiegels führenden, durchbohrten Graphitstab bestand. Auf den Boden des Tiegels wurde eine Schicht Petroleumkoks gebracht und das gepulverte Boroxyd durch die Bohrung der vertikalen Elektrode zugeführt. Auf diese Weise wurden neben pulverigem, vom überschüssigen Petroleumkoks nicht zu unterscheidendem Material gröſsere, metallisch glänzende Körner von kristallinischer Struktur erhalten. Diese Körner leiten den elektrischen Strom, besitzen eine gröſsere Härte als Siliciumcarbid und widerstehen der Einw. aller gewöhnlichen SS. Geschmolzenes Alkali zers. unter Entw. von CO, stark oxydierende Agenzien, wie h. HNO_3 mit $KClO_3$ und sd. H_2SO_4, wirken nicht ein. Bei der Analyse des wiederholt mit $HNO_3 + KClO_3$ und dann mit H_2SO_4 ausgekochten Materials wurde ein der Formel B_6C entsprechender Borgehalt gefunden. Zus. und allgemeine Eigenschaften entsprechen demnach dem von JOLY und von MOISSAN beschriebenen Carbid. Vff. schlieſsen daraus, daſs MÜHLHÄUSER tatsächlich ein Gemisch dieses Carbids mit Graphit erhalten hat. Die Schwierigkeit, welche die Trennung eines solchen Gemisches und die Darst. gröſserer Mengen des Borcarbids bereiten, machen das abweichende Resultat erklärlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 605—8. Mai. New-York. Columbia Univ.) ALEXANDER.

N. Kurnakow und **S. Shemtschushny**, *Über den Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 49—63. 25/5. — C. **1906**. I. 526.) v. ZAWIDZKI.

Fritz Ephraim, *Über kolloidales Natriumchlorid.* MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3217; C. **1905**. II. 1665) zeigte, daſs bei Einw. von Chloressigester auf Na-Malonester in Bzl. kein NaCl ausgeschieden wird. PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1436; C. **1906**. I. 1865) deutete diese Erscheinung auf B. des kolloidalen NaCl. Vf. verweist darauf, daſs er die gleiche Beobachtung bei der Einw. von

Sulfurylchlorid auf Natriumurethan in benzolischer Lsg. vor einigen Jahren gemacht hat (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 778; C. **1902**. I. 713). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1705. 12/5. [30/4.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

J. D'Ans, *Über zwei saure Natriumsulfate.* Von den in der Literatur angegebenen zwei „dreiviertelgesättigten" Natriumsulfaten wird das eine, $Na_3H(SO_4)_2$, vom Vf. als *Trinatriumhydrosulfat* bezeichnet, hergestellt, indem man eine Lsg. aus äquimolekularen Mengen von Na_2SO_4 und H_2SO_4 eindampft; glänzende Kristalle. Zur Darst. des *Trinatriumhydrosulfatmonohydrats*, $Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$, erwärmt man eine Lsg., die 16,5% H_2SO_4 und 35% Na_2SO_4 enthält, auf 30°, trägt allmählich ein Gemisch von je 10 g Na_2SO_4 u. 2 ccm konz. H_2SO_4 ein und impft. Glänzende rhombische Prismen, verwittern an der Luft langsam. — Im System H_2O—H_2SO_4—Na_2SO_4 nimmt die Löslichkeit des Na_2SO_4 anfangs sehr rasch zu bis 8,67% H_2SO_4 (32% Na_2SO_4), dann langsamer bis 15,4% H_2SO_4 (33,6% Na_2SO_4), von da langsam ab. Die Lsg., die an Na_2SO_4 und $Na_3H(SO_4)_2$ gesättigt ist u. die größte Na_2SO_4-Konzentration, nämlich 34,6% Na_2SO_4 bei 16,35% H_2SO_4, hat, ist metastabil. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1534—35. 12/5. [23/3.] Darmstadt. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) BLOCH.

G. Boizard, *Über das Leitvermögen von Ammoniumsulfat in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser.* Durch die Auflösung von $(NH_4)_2SO_4$ in Mischungen von H_2SO_4 und H_2O wird das Leitvermögen der Mischung bald erhöht, bald erniedrigt. Bezeichnet λ das Leitvermögen der Lsg., λ_w das des Lösungsmittels ($H_2SO_4 + H_2O$), so sinkt für eine 1%ige Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ das Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda_w}$ zunächst mit steigendem Wassergehalt, durchläuft bei etwa 88% H_2SO_4 ein Minimum von 0,964 und steigt dann kontinuierlich mit abnehmender H_2SO_4-Konzentration; bei etwa 1,5% H_2SO_4 ist das Verhältnis = 1. In Lsgg. mit mehr als 3% H_2SO_4 wächst die Differenz der Leitfähigkeiten proportional mit dem Gehalt an $(NH_4)_2SO_4$, wenigstens bis zu 2% dieses Salzes. Bei höheren Konzentrationen wird die Änderung des Leitvermögens geringfügiger. In den 2%igen Schwefelsäuren leitet eine konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ besser und eine verd. schlechter als das Lösungsmittel. In Schwefelsäuremischungen mit weniger als 1% H_2SO_4 leitet die Lsg. des Salzes unter allen Umständen besser. Die Temperatur ruft zwei entgegengesetzte Einflüsse hervor. Für Mischungen von 95—25% H_2SO_4 nähert sich das Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda_w}$ mit steigender Temperatur der Einheit; der entgegengesetzte Effekt tritt in Mischungen von 25—3 und von 0,6—0% H_2SO_4 ein. In den etwa 2%igen Lsgg. können je nach der Konzentration des Salzes beide Wirkungen eintreten. Ähnlich wie $(NH_4)_2SO_4$ verhalten sich die meisten Salze anorganischer wie organischer SS., auch in den Mischungen anderer SS. mit W. Der Vf. behält sich die Fortsetzung und theoretische Deutung seiner Verss. vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1082—84. [14/5.*].) SACKUR.

E. Rengade, *Über die direkte Oxydation des Cäsiums und über einige Eigenschaften des Cäsiumperoxyds.* Selbst völlig trockner O greift das Cäsium bei gewöhnlicher Temperatur energisch an; bei niedriger Temperatur ist die Einw. eine wesentlich langsamere. Läßt man überschüssigen O auf geschmolzenes Cäsium einwirken, so bildet sich *Cäsiumperoxyd*, Cs_2O_4, jedoch ist es für die Darst. eines reinen Prod. erforderlich, das Cs im O-Strom einige Zeit auf 300—350° zu erhitzen oder das geschmolzene Cs **langsam** im O-Strom erkalten zu lassen. Dieses Peroxyd ist ein goldgelbes, in der Hitze bedeutend dunkleres Kristallpulver, F. in

einer O-Atmosphäre 515°, D^{19}. 3,77, dissociiert sehr leicht. W. zerlegt das Peroxyd im Sinne der Gleichung: $Cs_2O_4 + 2H_2O = 2CsOH + O_2 + H_2O_2$. Trockne CO_2 ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wrkg. auf das Peroxyd; bei gelindem Erhitzen tritt die Rk.: $CO_2 + Cs_2O_4 = Cs_2CO_3 + O_2$ ein. Trockner H reduziert das Peroxyd gegen 300°, wobei sich zunächst Wasserdampf bildet, welcher das noch nicht in Rk. getretene Peroxyd unter Entw. von O zers. Aluminium wird bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit von Cs und Cs_2O_4 nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1149—51. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Alexis Finkelstein, *Die Dissociation des Bariumcarbonats.* Vf. hat die Dissociationsspannungen des $BaCO_3$ nach der Methode von ISAMBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 332) gemessen. Etwa 3 g sehr sorgfältig (bei 1000°) entwässerten $BaCO_3$ wurden in einem Platinschiffchen in ein langes, elektrisch heizbares Porzellanrohr gebracht. Durch dieses Rohr wurde ein CO_2-freier Stickstoffstrom geleitet und die aus dem $BaCO_3$ mitgeführte Menge CO_2 gewogen. Die daraus berechneten Dissociationsdrucke für Temperaturen von 915—1300° sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Sie lassen sich durch die Formel:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = 1{,}43 \cdot 10^4 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

(*worin* p die Drucke, T die absoluten Temperaturen) gut darstellen. — Der Zersetzungspunkt des $BaCO_3$ unter Atmosphärendruck (750 mm) ließ sich nach dieser Methode nicht bestimmen; aus der Kurve extrapoliert, würde er sich zu 1352° berechnen. Beim Erhitzen in CO_2-Atmosphäre war bei 1350° die Hälfte der Substanz nach kurzer Zeit geschmolzen. Vf. nimmt an, daß unzers. $BaCO_3$ bei 1350° noch nicht schm., und schließt also, daß bei dieser Temperatur Zers. in ein leichter schmelzbares *basisches Carbonat* eintrat. Da bei 50% Zers. alles homogen geschmolzen ist, so dürfte dem Carbonat die Formel $BaO \cdot BaCO_3$ zukommen. Doch kann auch ein eutektisches Gemenge von der gleichen Zus. vorliegen. Von solchen, bis zu 50% zers. Präparaten wurde gleichfalls eine Druckkurve aufgenommen, die auf 750 mm extrapoliert als Dissociationstemperatur des vermuteten basischen Carbonats 1454° ergibt. Die Berechnung der Reaktionswärme zeigt, daß sich dasselbe unter Wärmeabsorption bildet. Die Bildungswärme des $BaCO_3$ aus BaO und CO_2 ergibt sich in dem untersuchten Temperaturintervall zu $6{,}32 \cdot 10^4$ Kal. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Wert nach THOMSEN $6{,}22 \cdot 10^4$ Kal. Aus dieser Konstanz der Reaktionswärme läßt sich schließen, daß die spezifische Wärme des $BaCO_3$ denselben Gang haben muß wie die des CO_2. — Durch Kombination der Spannungskurven des Vfs. mit denen von BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 132; C. **1900**. I. 452) für das Gleichgewicht zwischen Kohle, CO und CO_2 ergibt sich die Temperatur, bei der der Druck von $CO_2 + CO$ gleich 750 mm wird, für $BaCO_3$ zu 1020°. In der Technik wird in der Tat BaO durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit Kohle auf 1100° hergestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1585—92. 12/5. [10/4.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) BRILL.

G. D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Terbiums.* Vf. berechnet das At.-Gew. des Terbiums nach seiner Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1590; C. **1905**. II. 202) unter Zugrundelegung der von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 957; C. **1906**. I. 1728) gefundenen Werte zu genau **159**. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1196—97. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Niels Bjerrum, *Einige Bemerkungen über Chromchloridsulfate.* WERNER und HUBER haben ein Chromchloridsulfat der Formel: $Cr(OH)_6(SO_4)_2\left[\begin{matrix}CrCl_2(OH_2)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]$ dar-

gestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 329; C. **1906**. I. 815). Diese Konstitution hält Vf. auch für wahrscheinlich, zumal er fand, daſs durch kons. HCl die Hälfte Cr als blaues Chromchlorid gefällt werden kann. Das RECOURAsche Salz, das die beiden Autoren für ähnlich, wenn nicht gar identisch hielten, kann z. B. kein $Cr(OH_2)_6$ enthalten, weil durch HCl kein blaues Chromchlorid abgeschieden wird. Dafür, daſs das RECOURAsche Salz vielmehr ein Monochlorochromsulfat ist, wird angeführt, daſs durch mit HCl gesättigtem Ä. ein *Monochlorochromchlorid*, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ abgeschieden wird. Diese letztere Verb. wird dargestellt aus einer gekochten Lsg. von grünem $CrCl_3$. Daraus fällt man zunächst mit HCl das blaue $CrCl_3$ und auf Zusatz einer gröſseren Menge mit HCl gesättigten Ä. das neue Chlorid aus.

Den Ansichten, welche WEINLAND u. KREBS über die von ihnen hergestellten Chromchloridsulfate gewonnen haben, und die sich hauptsächlich auf das Verhalten gegen $BaCl_2$ stützen, kann Vf. nicht zustimmen (Z. f. anorg. Ch. **48**. 251; C. **1906**. I. 901). Denn es fällt auch bei anderen Sulfaten, z. B. K_2SO_4 das $BaSO_4$ langsam aus, und ein Unterschied läſst sich daraus, wie Vf. fand, nicht herleiten. Ebenso wenig Beweiskraft ist den anderen Gründen zuzuschreiben. Nach dem Vf. ist das grüne Chromchloridsulfat zweiionig u. das violette dreiionig, die H_2SO_4 ist in den Verbb. nicht als komplex gebunden zu betrachten (vgl. dazu WEINLAND u. KREBS, S. 11). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1597—1607. 12/5. [12/4.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

John Trengove Nance, *Das Rosten des Eisens.* Bekanntlich beschleunigt eine Lsg. von NH_4Cl das Rosten des Fe. Der Vf. stellt fest, daſs eine Rk. stattfindet unter Entw. von H_2 und Abspaltung von NH_3. Das Fe geht als $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz in Lsg. und wird bei Abwesenheit von Luft bei Ggw. von überschüssigem NH_4Cl nicht ausgefällt. Diese Löslichkeit ist offenbar bedingt durch die aus dem NH_4Cl hydrolytisch abgespaltenen $H^{\cdot}$-Ionen. Dementsprechend geht die Lösungsfähigkeit für Fe parallel der Beschleunigung der Hydrolyse von Methylacetat. Auch die Geschwindigkeit des Rostens zeigt dieselbe Abhängigkeit von dem Gehalte an NH_4Cl. Das Rosten scheint daher ebenfalls durch die katalytische Wrkg. der $H^{\cdot}$Ionen bedingt zu sein. Die Chloride starker SS. beschleunigen es weniger als die der schwachen SS. Der Einfluſs der SS. ist ungefähr ihrer Avidität proportional. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 143. 30/5. [17/5.*].) SACKUR.

E. F. Burton u. **P. Phillips**, *Susceptibilität von Eisen in kolloidalen Lösungen.* TOWNSEND hat gefunden (Phil. Trans. **187**. A. 533. 1896), daſs die Suszeptibilität von Ferrisalzlsgg. nur von dem Gehalt an Ferrieisen abhängig ist; das gleiche gilt für Ferrolsgg. und für die Lsgg. komplexer Fe-Salze, doch ist die Suszeptibilität pro Gewichtseinheit des gel. Fe je eine andere für diese 3 verschiedenen Formen und auch abweichend von der des metallischen Fe. Eine 5. Form, in der Fe auftreten kann, ist die kolloidale, und die Vff. bestimmen ihre Suszeptibilität. Infolge des sehr geringen Fe-Gehaltes muſste eine sehr empfindliche Methode, und zwar die von LORD KELVIN und WILLS angegebene (Phys. Rev. März 1905) benutzt werden. Als Lösungsmittel diente *Methylalkohol*, dessen Suszeptibilität zu $-6{,}31 \cdot 10^{-7}$ bestimmt wurde. Es ergab sich, daſs die Suszeptibilität des kolloidalen Fe 13 mal gröſser als die der gleichen Gewichtsmenge Ferrieisens und 16 mal gröſser als die des Ferroeisens ist, jedoch kleiner als die des metallischen Fe.

Daraus folgt die Alternative, daſs die kolloidale Form des Fe in ihrer Suszeptibilität entweder von allen anderen Formen abweicht, oder daſs das Kolloidteilchen in seinem inneren Kerne aus metallischem Fe und einer Hülle aus einer Fe-Verb. besteht. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 260—68. 15/5. [29/1.*] Phys. Lab. der Univ. Birmingham.) SACKUR.

Max Gröger, *Über die Chromate des Kobalts.* Zu den folgenden Verss. wurden einfach- und dreifach-n. Lagg. von reinem $CoCl_2$ und von Alkalichromaten benutzt. Beim Vermischen von solchen $CoCl_2$- u. Na_2CrO_4-Lagg. entstehen Ndd. aus basischen *Kobaltochromaten*, denen mit steigender Basizität steigende Mengen eines höheren Kobaltoxyds beigemischt sind. In den verd. Mischungen entsteht $2CoO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$ oder $Co_2(OH)_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ hauptsächlich. Dieses geht durch Hydrolyse über in $3CoO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ oder $Co_3(OH)_4CrO_4 \cdot H_2O$. — Mit K_2CrO_4 bilden sich die K-Verbb., deren K-Gehalt um so gröfser ist, je reicher die Mutterlauge an K_2CrO_4 ist. Das gerade Cl-frei gewaschene Salz entspricht der Formel $4CoO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ oder $OH \cdot Co \cdot CrO_4 \cdot CO \cdot CrO_4 \cdot K + H_2O$. Analoge Doppelsalze wurden für Cu, Zn, Cd früher gefunden. Aus 3 Vol. 3-n. K_2CrO_4 und 1 Vol. 3-n. $CoCl_2$ entstand n. *Kaliumkobaltochromat*, $K_2CrO_4 \cdot CoCrO_4 \cdot 2H_2O$ oder $KCrO_4 \cdot Co \cdot CrO_4 \cdot K + 2H_2O$. Durch Hydrolyse entsteht basisches Kobaltochromat. Durch 1 Vol. n. $(NH_4)_2CrO_4$ u. 2 Vol. n. $CoCl_2$ entsteht die Verb. $4CoO(NH_4)_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$. Eine der K-Verb. entsprechende konnte nicht erhalten werden. Ein (NH_4)-freies Salz wurde aus basischem Kobaltocarbonat und CrO_3-Lag. erhalten von der Zus. $4CoO \cdot 3CrO_3 \cdot 2H_2O$. Vf. hält eine oxydierende Wirkung der CrO_3 auf das Co für ebenso wahrscheinlich wie für die entsprechenden Mn-Verbb. Am Schlufs werden die Methoden der Analyse beschrieben. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 195—206. 14/5. [23/3.] Wien. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) MEUSSER.

A. Werner u. **R. Feenstra**, *Über Dichlorotetrapyridinkobaltsalze.* Die hier beschriebenen Salze lassen die Analogie zwischen Co- und Rh-Salzen zutage treten. Die B. des *Dichlorotetrapyridinkobaltisalzes* wurde zuerst bei Einw. von Py = Pyridin auf Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat beobachtet. Als dieses mit wss. Py 24 Stdn. stehen geblieben war, hatte sich ein Brei grüner, blätteriger Kristalle abgeschieden. Bequemer ist die Darst. durch Oxydation pyridinhaltiger wss. $CoCl_2$-Lagg. durch Einleiten von Cl_2. Dieses und alle davon hergestellten Salze, mit Ausnahme des Bromids und des Chloroaurats, sind gelbgrün u. in dieser Beziehung den Dichlorotetramminkobaltisalzen zur Seite zu stellen. Die Cl in den Py-Salzen sind sehr fest gebunden und daher wohl auch indifferent gegen Reagenzien. Ein Ersatz des Cl durch NH_3 gelingt nicht, es wird dann eine Pentamminverb. gebildet. Durch Kochen mit HCl entsteht glatt Co^{II}-Salz. Diese Verbb. werden sich daher zur Darst. reiner Co-Salze eignen. — *Dichlorotetrapyridinkobaltchlorid*, $[Cl_2CoPy_4]Cl + 6H_2O$, entsteht aus dem oben erwähnten Bisulfat, $\left[Cl_2Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]SO_4H$. Dieses wurde aus Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat dargestellt, indem es mit konz. HCl überschichtet und mit Cl_2 unter Kühlung behandelt wurde. Die Lag. des hellgrünen Nd. wurde mit dem gleichen Volumen H_2SO_4 versetzt. Das Dichlorotetrapyridinkobaltchlorid verliert bei energischem Trocknen die $6H_2O$ u. wird dann blaugrün. Durch NH_3 entsteht Chloropentamminkobaltichlorid. — *Dichlorotetrapyridinkobaltibromid*, $[Cl_2CoPy_4]Br$, blafsgrüne, glänzende Kristalle aus A. blafsgelbe Nadeln geänderter Zus. — *Dichlorotetrapyridinkobaltinitrat*, $[Cl_2CoPy_4]NO_3 + H_2O$, aus dem Chlorid durch HNO_3 grüne Nädelchen. — *Dichlorotetrapyridinkobaltidisulfat*, $[Cl_2CoPy_4]SO_4H + 2H_2O$, aus dem Chlorid durch H_2SO_4 kleine Blättchen. — *Chloroplatinat*, $[Cl_2CoPy_4]_2[PtCl_6]$, kristallinischer Nd. — *Chloroaurat*, $[Cl_2CoPy_4][AuCl_4]$, kleinkristallinischer, gelbgrüner Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1538—45. 12/5. [29/3.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Bach, *Einwirkung des Lichtes auf Uranylacetat.* Nach früheren Verss. des Vf. (Mon. scient. [4] **7**. 669) wird Uranacetatlsg. beim Durchleiten von CO_2 im direkten Sonnenlicht reduziert; die Reduktion tritt im Dunkeln oder in Abwesenheit von CO_2

nicht ein. Die Rk. wurde durch eine Zers. der CO_2 im Sonnenlicht erklärt. Nach EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3411; C. **1904**. II. 1327) wird das Acetat auch in Abwesenheit von CO_2 reduziert; die Wrkg. der CO_2 beruht auf einer Verdrängung des O, der die Reduktion verhindert. Der Vf. hat jetzt seine früheren Vers. wiederholt und kann seine früheren Ergebnisse bestätigen. Eine 1,5%ige Uranacetatlsg. blieb bei ca. 180-stdg. direkter Belichtung klar, trübte sich beim Durchleiten von CO_2 nach 30 Min. merkbar. Es liegt hier ein zufälliger Gleichgewichtszustand zwischen der reduzierenden Wrkg. des Lichtes und der oxydierenden des O vor. Die EULERsche Ansicht bestätigt sich. — Bei gleicher Belichtung, gleicher Konzentration des Uranylacetats und gleichem Durchmesser des Rohres ist die Zeit, die bis zur merkbaren Trübung verläuft, der Höhe der Flüssigkeitsschicht umgekehrt proportional. Erreicht das Verhältnis zwischen Durchmesser u. Schichthöhe einen bestimmten Wert, so bleibt die Reduktion des Uranylacetats aus. — Bei gleicher Belichtung, Durchmesser u. Schichthöhe ist die Reaktionszeit der Konzentration des Uranylacetats umgekehrt proportional. Heifs gesättigte Lsgg. trüben sich im Licht fast augenblicklich. — Präparate, welche aus dem durch fraktionierte Reduktion gesättigter Uranylacetatlsgg. erhaltenen Nd. mittels Oxydation an der Luft und Lösen in Essigsäure erhalten wurden, zeigten gegen Licht das gleiche Verhalten wie die ursprünglichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1672—73. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

O. Hahn, *Über ein neues Produkt des Aktiniums.* Die Zerfallsprodd. des Aktiniums sind denen des Thoriums analog; beide Elemente geben ein Aktinium-, bezw. Thorium-X, welche ihrerseits in die Emanation zerfallen. Die Ähnlichkeit geht jedoch noch weiter, da es dem Vf. gelang, ein dem *Radiothorium* (Z. f. physik. Ch. **51**. 717; C. **1905**. II. 105) analoges *Radioaktinium* nachzuweisen. Dieser Stoff entsteht aus Aktinium, sendet α-Strahlen aus, verliert die Hälfte seiner Aktivität in 20 Tagen und wandelt sich in Aktinium-X um. Die Isolierung des Radioaktiniums gelingt durch die Erzeugung irgend eines sehr feinen Nd. aus einer Aktiniumlsg., durch den der neue Stoff mitgerissen wird. Besonders geeignet ist hierfür amorpher S, der sich aus saurer $Na_2S_2O_3$-Lsg. abscheidet. Unmittelbar nach der Trennung nimmt die Aktivität zunächst zu, erreicht nach 3 Wochen ein Maximum und sinkt dann nach dem Exponentialgesetz; dieser Anstieg rührt von der B. des Aktiniums X her. Aktinium, welches von Radioaktinium u. Aktinium X getrennt ist, gibt weder α-, noch β-Strahlen ab; seine Aktivität entsteht erst allmählich und erreicht ein Maximum nach 4 Monaten. Möglicherweise vermag die Entstehung und Abtrennung des Radioaktiniums die Beobachtungen MARCKWALDs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2264; C. **1905**. II. 449) über die Entstehung von Aktinium aus Emanium zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1605—7. 12/5. [6/4.] Mc GILL-Univ. Montreal.) SACKUR.

W. A. Douglas Rudge, *Über die Wirkung von Radiumsalzen und anderen Salzen auf Gelatine.* Bringt man Ra-Salz auf Gelatine, so tritt an der Berührungsstelle eine sich allmählich ausbreitende Veränderung ein. Die nähere Betrachtung ergab, dafs die Gelatine sich verflüssigt, und Gasentw. eintritt. Aufserdem wurden nebelförmige Gebilde, die Stärkekörnern glichen, beobachtet; ihr Wachstum glich dem von lebenden Zellen. Auch Ra-freie Ba-Verbb. riefen die gleiche Erscheinung hervor, ebenso Sr- und Pb-Salze, andere Metallsalze jedoch nicht. Dadurch wurde die Vermutung geweckt, dafs die B. unl. Sulfate eintritt, da Gelatine bei ihrer Darst. stets mit SO_2 behandelt wird. Zusatz von Ra- oder Ba-Salz zu fl. Gelatine rief einen geringen Nd. hervor; wurde dieser abfiltriert, so war die Gelatine nach dem Erkalten „steril", d. h. das eigentümliche Wachstum von Zellen blieb bei Einw.

von Ra aus. Dagegen trat es wieder ein, sowie der Gelatine Spuren von Sulfat zugesetzt wurden. Die obige Vermutung kann daher als bewiesen betrachtet werden; Ra scheint keine spezifische Wrkg. auf Gelatine auszuüben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 258—59. 15/5. [29/1.*] St. Johns-College.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis, *Über Silberoxyd und Silbersuboxyd.* (Z. f. physik. Ch. **55**. 465—76. — C. **1906**. I. 1403.) BRILL.

Edwin Roy Watson, *Silberdioxyd und Silberperoxynitrat.* (J. Chem. Soc. London **89**. 578—83. April. Sibpur. Calcutta. Civil Engineering College. — C. **1906**. I. 327.) POSNER.

C. Paal u. Wilhelm Leuze, *Über kolloidales Kupferoxyd.* Ebenso wie die Fällungen von Ag u. Hg mit lysalbinsaurem u. protalbinsaurem Natrium durch ätzende Alkalien gel. werden, wobei die Hydrosole des Ag- oder Hg-Oxyds entstehen, verhalten sich die Fällungen l. Cu-Salze, indem tiefblaue, kolloidale Fll. entstehen. Die Lagg. enthalten diffusible Anteile. Durch Dialyse werden die Lagg. im reflektierten Licht schmutzig blau bis violett, im durchfallenden Licht braunviolett bis braun. Diese gereinigten Hydrosole geben beim Eindampfen im luftverdünnten Raume Kolloide in festen Formen. Versetzt man die Cu-Hydrosole mit verd. SS., so fallen die Adsorptionsverbb. mit den Eiweißspaltungsprodd. aus. Hydroxylamin reduziert zu Cu-Oxydul, Hydrazin zum Cu-Hydrosol. Kolloidales CuO mit protalbinsaurem Na gibt beim Eindampfen schwarze Lamellen, vollständig und ll. in W. Beim Erhitzen auf 100° wird es im Vakuum nicht verändert. Bei geänderten Verhältnissen der Ausgangsstoffe erhielten die Vff. auch schwarzblaue, sich sonst ähnlich verhaltende Lamellen, und schließlich schwarze, deren Pulver rotbraun, deren wss. Lsg. im reflektierten Licht graubraun, im durchfallenden dunkelbraun war. 2 g lysalbinsaures Na, gel. in 50 g W. und mit der dem Na entsprechenden Menge $CuSO_4$ gefällt u. etwas mehr als der zur Lsg. notwendigen Menge NaOH versetzt, lieferte aus dem dialytisch gereinigten Sol schwarze Lamellen, deren Lsg. im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden blauviolett erschien. Mit anderen Verhältnissen wurden schwarze, in W. grünlich l., oder schwarze, in W. im durchfallenden Licht rötlichbraune Lamellen erhalten und auch schwarzblaue Krusten, deren Pulver blaugrün war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1545—49. 12/5. [9/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

C. Paal u. Wilhelm Leuze, *Über die rote und blaue Modifikation des kolloidalen Kupfers.* Den Vff. ist es gelungen, neben der wenig beständigen blauen Form des Cu-Hydrosols die beständigere des roten durch Anwendung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali herzustellen. Mit der Auffindung des roten Sols, wodurch die nahen Beziehungen zum Gold wieder zutage treten, dürfte die Natur der färbenden Bestandteile des Kupferrubinglases und des Hämatinons als entschieden betrachtet werden. Bei der Darst. der Sole gingen die Vff. von den in voranstehender Mitteilung beschriebenen reinen CuO-Präparaten aus, die sie mit etwas mehr als der zur Reduktion erforderlichen Menge Hydrazinhydrat in der Wärme behandelten. Aus konz. Lagg. entsteht meist die blaue Form, deren Mischung in der Wärme teils Cu als Gel, teils als Metallspiegel abscheidet. Verd. Lagg. liefern die stabile rote Form namentlich in Ggw. von NH_3. Die Lagg. erscheinen im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden rot mit einem Stich ins Braune. Die Sole lassen sich durch Eindampfen in feste Form überführen. Die rote Modifikation ist jahrelang in diesem Zustande haltbar, wenn sie vor Oxydation geschützt bleibt. An der Luft färben sich die Lagg. grün, orange und

schliefslich wie kolloidales CuO. Elektrolyte führen das rote Sol leicht in blaues Gel über. Durch Erhitzen von kolloidalem CuO und den beiden Eiweifsverbb. des Cu kann man wie beim kolloidalen Pd-Wasserstoff auf trockenem Wege rotes kolloidales Cu erhalten.

Rotes kolloidales Cu gewinnt man z. B. aus 1 g kolloidalem CuO in Verb. mit protalbinsaurem Na, gel. in 100 g W., einigen Tropfen NH_3 u. etwas mehr Hydrazinhydrat, als zur Reduktion nötig ist. Die Rk. beginnt schon in der Kälte u. wird durch Erwärmen befördert. Dampft man die Fl. zunächst in der Wärme, schliefslich im Vakuum zur Trockne, so erhält man glänzende, schwarze Lamellen, ll. in W. Die Darst. des gleichen Präparates mit lysalbinsaurem Na kann auf analogem Wege geschehen. Eine Adsorptionsverb. von rotem Cu-Hydrosol mit Lysalbinsäure wurde als dunkelbraunrote, in W. unl., in verd. wss. Alkali ll. M. erhalten; letztere Lgg. sind nicht haltbar.

Blaue Hydrosole konnten nicht durch Eindunsten erhalten werden. Dagegen gelang es, blaues Hydrosol in Kombination mit freier Protalbinsäure durch vorsichtige Fällung mit verd. H_2SO_4 in fester Form als dunkelkupferfarbige Flocken zu erhalten. Diese sind im trocknen Zustande dunkelbraunrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1550—57. 12/5. [9/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

L. Vanino u. F. Hartl, *Über einige neue organische Doppelsalze mit Wismutchlorid.* (Vgl. VANINO u. HAUSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 416; C. **1901**. I. 701.) Zur Darst. der Doppelsalze wurde das Wismutchlorid in möglichst wenig Aceton, A. oder Ä. gel., die Lsg. durch wenige Tropfen konz. HCl klar gemacht und noch h. unter Schütteln tropfenweise zur konz. Lsg. einer äquimolekularen Menge der organischen Base hinzugegeben. — *Diphenylaminwismutchlorid*, $(C_6H_5)_2NHBiCl_3$, weifse, monokline Kristalle, die sich an der Luft zuerst gelb, dann grün färben, ll. in konz. HCl u. HNO_3, unl. in Aceton, A., Ä. u. Chlf., wird durch HNO_2, HNO_3 und H_2O_2 blau gefärbt, wie die folgenden Verbindungen durch Kochen mit Formaldehyd und Kalilauge, sowie durch unterphosphorige S. unter Abscheidung von Bi reduziert, durch KJ zu einer rotgelben Substanz umgewandelt, durch sd. Kalilauge teilweise unter Abscheidung von gelbem Bi_2O_3 zers., ist gegen sd. W. beständig. — *p-Nitrosodiphenylaminwismutchlorid*, $(C_6H_5)_2N \cdot NO \cdot BiCl_3$, schwarze, rhombische Nadeln, ll. in konz. HCl mit tiefblauer Farbe, unl. in Aceton, A. u. Ä., ist gegen KJ-Lsg., Kalilauge und, im Gegensatz zu den übrigen Verbb., gegen unterphosphorige S. beständig, färbt sd. W. rotviolett. — *2-Nitrosodimethylanilin-3-wismutchlorid*, $2C_6H_4 \cdot NO \cdot N(CH_3)_2 \cdot 3BiCl_3$, gelbbraunes, mikrokristallinisches Pulver, l. in HCl u. HNO_3, unl. in Aceton, A., Ä., Chlf. u. Bzl., beständig gegen Kalilauge u. sd. W., setzt sich mit KJ zu einem tiefroten Körper um. — *Aldehydammoniakwismutchlorid*, $(CH_3 \cdot CH \cdot NH)_3 3BiCl_3$, hellbraunes Kristallpulver, ll. in verd. HCl u. HNO_3, unl. in den organischen Lösungsmitteln, beständig gegen Kalilauge u. sd. W.; enthält nicht das gewöhnliche Aldehydammoniak, sondern ein polymeres Äthylidenimin.

Methylaminchlorhydratwismutchlorid, $3CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot 2BiCl_3$, weifse, hexagonale Nadeln, wird durch W. unter Abscheidung von BiOCl, durch Kalilauge unter B. von Bi_2O_3 zers., durch KJ gelb gefärbt. — *Rheumatinwismutchlorid*, $C_{34}H_{34}O_7N_2 \cdot 2BiCl_3$, weifse Nadeln, ll. in HCl u. HNO_3, unl. in A., Ä., Aceton, Bzl., beständig gegen sd. W. u. Kalilauge, wird durch sd. KJ-Lsg. in einen orangeroten Körper verwandelt. — *Chinapheninwismutchlorid*, $2C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_{20}H_{22}ON_2 \cdot 5BiCl_3$, gelbe, dicke Täfelchen, ll. in HCl u. HNO_3, unl. in A., Aceton etc., bildet mit KJ einen gelben Nd., wird durch W. und Kalilauge nur teilweise zers. Das Chinaphenin spaltet bei der Vereinigung mit $BiCl_3$ anscheinend C_2H_5OH ab. — *Piperazinwismutchlorid*, $2C_4H_{10}N_2 \cdot 3BiCl_3$, weifse, quadratische Kristalle, ll. in verd. HCl, unl. in

den organischen Lösungsmitteln, setzt sich mit KJ zu einem orangefarbenen Körper um, wird durch Kalilauge u. sd. W. zers. (Arch. der Pharm. **244**. 216—20. 25/5. München. Chem. Lab. d. Königl. Akad. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

H. Pélabon, *Über die Sulfide, Selenide und Telluride des Zinns.* Erhitzt man in einem geschlossenen Rohr Zinn mit weniger S, als der Formel SnS entspricht, so bildet sich zunächst dieses Sulfür, welches sich im überschüssigen Sn zu einer homogenen Fl. löst, deren E. anfänglich mit zunehmendem Zinngehalt (bis zu 5% Sn) rasch, darauf langsamer weiter steigt, bis er bei der Zus. SnS seinen Höhepunkt erreicht hat. Während reines Sn bei 232° schm., zeigt ein Gemisch von Sn mit 2% S den E. 740°, ein solches von Sn mit 5% S den E. 840°. Reines SnS schm. bei 880°. Die Gemische, welche auf 1 Atom Sn mehr als 1 Atom S enthalten, verlieren beim Erhitzen S, so daß ihre EE., die stets unter 880° liegen, nicht leicht zu bestimmen sind. Die Schmelzpunktskurve läßt sich nur wenig über den E. des SnS hinaus fortführen und fällt dabei beträchtlich. Eine Fortsetzung der Kurve bis zum Sesquisulfid, Sn_2S_3, gelingt nicht; beim Erhitzen an der Luft zerfällt diese Verb. in ein Sublimat von S und SnS_2, während in der Röhre ein Gemisch von SnS und S zurückbleibt.

Die Gemische von Sn und Se verhalten sich bis zu 10% Se in Bezug auf das Ansteigen der EE. genau wie die Sn-S-Gemische; bei der Zus. SnSe erreicht die Kurve ihren Höhepunkt. Ein Gemisch von Sn mit 1,6% Se besitzt den E. 632°, ein solches mit 3% Se den E. 690°, ein solches mit 6,5% Se den E. 750°, ein solches mit 39,8% Se den E. 860°. Da das Se erst bei 665° sd., lassen sich Gemische von Sn und Se verflüssigen, die auf 1 Atom Sn mehr als 1 Atom Se enthalten. Die EE. dieser Gemische nehmen rasch ab; während der E. des SnSe bei 860° liegt, erstarrt ein Gemisch von Sn mit 1,5 Atomen Se bereits bei 655°. In fl. Zustande existiert die Verb. Sn_2Se_3 nicht, denn sie zeigt zwei EE., nämlich 655 und 640°. Bei weiterer Zunahme des Se-Gehaltes fällt der E. langsam; für 2 Atome Se beträgt er 645°, für 5 Atome 620°, für 10 Atome 595°, für 30 Atome 550°. Oberhalb dieser Grenze läßt sich der beginnende E. nicht mehr mit Sicherheit bestimmen. Das Gemisch Sn + Se_2 zeigt nur einen E. und verhält sich demnach wie eine bestimmte Verb., obgleich die Schmelzpunktskurve an dem betreffenden Punkte nichts Auffälliges erkennen läßt; der feste Körper bildet breite, schwarze, biegsame Lamellen.

Gemische von Sn u. Te, die weniger Te enthalten, als der Formel SnTe entspricht, zeigen das gleiche Kurvenbild wie die entsprechenden Sn-S- und Sn-Se-Gemische; das Maximum entspricht der Verb. SnTe. Ein Gemisch von Sn mit 7% Te besitzt den E. 600°, ein solches mit 12% Te den E. 670°, ein solches mit 18% Te den E. 690°, ein solches mit 51% Te den E. 780°. Die Schmelzpunktskurve läßt bei den Gemischen Sn_2 + Te_2 und Sn + Te_2 nichts Besonderes erkennen; sie zeigt ein Minimum bei 388°, welches einem eutektischen Gemisch entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1147—49. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Beitrag zur Kenntnis der reinen Ferrowolframate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 889. 928; C. **1906**. I. 1528. 1647.) Vf. hat Gemische aus 400 g Eisenoxyd, 50 g Wolframdioxyd, WoO_2, und 90 g Al, aus 400 g Eisenoxyd, 150 g Wolframdioxyd und 105 g Al, bezw. aus 600 g Eisenoxyd, 300 g Wolframdioxyd und 190 g Al zur Rk. gebracht und dabei aluminiumfreie Schmelzen mit 2,30, 6,21, bezw. 46,25% Wo erhalten. Diese Schmelzen waren homogen, weich, wenig brüchig, körnig oder blätterig und um so weniger magnetisch, je höher der Wo-Gehalt war. Verd. HCl entzog den Schmelzen den gesamten Gehalt an freiem Fe; Schmelze 2 und 3 lieferten auf diese Weise die *Verb.* Fe_2Wo_3, kristal-

linischer Körper von metallischem Aussehen, häufig in der Form glänzender Blättchen auftretend, D^0. 13,89, nicht sonderlich stark magnetisch. Chlor greift die Verb. bei 350° lebhaft an, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, trockener O oxydiert sie erst bei lebhafter Rotglut, HCl-Gas äußert selbst bei der letztgenannten Temperatur nur eine geringe Wrkg. Wss. HCl und HNO_3, ferner Königswasser und H_2SO_4 reagieren nicht oder nur schwach auf den Körper, $KHSO_4$ greift ihn dagegen bei Dunkelrotglut heftig an. $KClO_3$ wirkt wenig, KNO_3 erst bei Rotglut, Alkalicarbonat bei lebhafter Rotglut ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1197—99. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

S. Shemtschushny, *Über Legierungen des Zinks mit Antimon.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 17—32. 25/5. — C. **1906**. I. 536.) v. ZAWIDZKI.

S. Shemtschushny, *Über Legierungen des Magnesiums mit Silber.* Es wurden die Phasengleichgewichte im System: Mg + Ag sowohl thermometrisch, wie auch metalloskopisch untersucht. Zu dem Zwecke wurden die genannten Metalle unter KCl, NaCl in Graphittiegeln geschmolzen, die Schmelzen mittels eines Glasstabes durchgerührt, analysiert und ihre Abkühlungsgeschwindigkeiten mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von KURNAKOW aufgenommen. Das erhaltene Erstarrungsdiagramm *A B C D E F* bestand aus folgenden vier Kurvenzweigen: *A B* der Löslichkeitslinie des reinen Mg, anfangend in dessen F. 649° u. endigend in dem Eutektikum *B* (469°), in welchem neben Mg die *Verb. Mg_3Ag* als Bodenkörper auftritt; *B C* der Löslichkeitslinie der Verb. Mg_3Ag, die sich bei 492° zers., ohne ihren F. erreicht zu haben; *C D E* mit einem Maximum in *D*, dem Existenzgebiet der zweiten *Verb. MgAg*. Das bei 820° liegende Distektikum *D* stellt den F. dieser Verb. dar; *E* (756°) ist ein zweites Eutektikum; zuletzt dem Ast *E F*, der bei 954°, dem F. des reinen Ag, endigt. Die Verb. MgAg bildete sowohl mit Mg, wie auch mit Ag Mischkristalle. Längs der Kurven *C D E* und *E F* scheiden sich also aus den betreffenden Schmelzen die Mischkristalle MgAg + Mg u. zwei Arten Mischkristalle: MgAg + Ag aus. In Übereinstimmung hiermit betrug auch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Ag 3,9—5,25°. Die Lage der Endpunkte des Erstarrungsdiagrammes war folgende:

Punkt	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Atom-% Ag	0,0	17,3	22,57	50,25	65,9	100
Temperatur	649°	469°	492°	820°	756°	954°

Aus langsam erkalteten größeren Mengen der Schmelze mit 25 Atom-% Ag wurden wohlausgebildete, zinnweiße Kristalle der *Verb. Mg_3Ag* erhalten, welche nach Messungen von **W. Uexküll** stumpfe Pyramiden des quadratischen Systemes mit einem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}6965$ darstellten. Das Original enthält 10 photographische Aufnahmen, durch welche die Mikrostruktur der genannten Legierungen illustriert wird. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 33—48. 25/5. Petersburg. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

Ernest A. Smith, *Bemerkung zur Probe an Goldlegierungen.* Vf. weist auf die Verschiedenheit in der Zus. von Goldlegierungen in Oberfläche u. im Innern hin, die zum Teil willkürlich hervorgerufen ist, zum Teil bei der Verarbeitung entstanden ist. Nur dann kann man richtige Resultate erhalten, wenn die Oberfläche von Schab- u. Schnittproben beseitigt ist. (Chem. News **93**. 225—26. 18/5.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über ein neues Oktan, das Hexamethyläthan*, $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_3$. Dieser KW-stoff entsteht als Nebenprop. bei der Darst. des Pinakolinalkohols, $(CH_3)_3C \cdot CHOH \cdot CH_3$, aus Acetaldehyd und der Mg-Verb. des tertiären Butylbromids, und zwar bildet sich derselbe vor dem Zusatz des Aldehyds durch Einw. des Butylbromids, $(CH_3)_3CBr$, auf dessen Mg-Verb. $(CH_3)_3CMgBr$. Man wird den KW-stoff ohne Zweifel leichter und in besserer Ausbeute durch Einw. von Pentamethyläthanolbromhydrin, $(CH_3)_3C \cdot CBr(CH_3)_2$, auf Methylmagnesiumbromid erhalten können. Weiße Blättchen von stechendem, sehr durchdringendem Geruch, F. 103—104°, Kp_{765}. 106—107°, verdunstet rasch an der Luft; bei 14° und 764 mm Druck beträgt seine Dampftension 20 mm Hg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1075—76. [14/5.*].)
DÜSTERBEHN.

D. Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs: Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren und organischen Sauerstoff enthaltenden Substanzen.* Von den sechs Hauptklassen organischer, O-haltiger Körper, den Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden, Säuren und Estern, sind Additionsprodd. mit Halogenen, aber nur von den drei ersten Klassen Additionsprodd. mit Halogenwasserstoffsäuren bekannt. Vf. hat eine Reihe solcher Verbb. dargestellt: *Additionsprod. von Methylalkohol und HCl*, $(CH_3OH)_3(HCl)_2$, F. —64°. — *Acetaldehyd* wird durch Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte sofort in Paraldehyd umgewandelt und gibt die *Additionsprodd.* $(CH_3CHO)_3(HCl)_2$, F. —18°, $(CH_3CHO)_3(HBr)_2$, F. —15°, u. $(CH_3CHO)_3(HJ)_2$, F. —32°. — *Essigsäure* gibt mit HCl das *Additionsprod.* $(CH_3CO_2H)_3(HCl)_2$, F. —53°, vereinigt sich aber nicht mit HBr u. HJ. — *Essigester* gibt die *Additionsprodd.* $(CH_3CO_2C_2H_5)(HCl)_2$, F. —75°, $(CH_3CO_2C_2H_5)_3(HBr)_2$, F. —40°, u. $CH_3CO_2C_2H_5 \cdot HJ$, F. —23°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 588—90. Mai. [März.] Mc Gill Univ.)
ALEXANDER.

L. Rosenthaler, *Nachtrag zur Notiz über die beim Mischen von Chloroform und Äther eintretende Temperaturerhöhung.* Vf. ist betreffs seiner früheren Notiz (Arch. der Pharm. **244**. 24; C. **1906**. I. 1149) darauf aufmerksam gemacht worden, daß diese Erscheinung schon wiederholt beschrieben worden sei, anscheinend zuerst von Bussy und Buignet (J. Pharm. Chim. [3] **46**. 404). (Arch. der Pharm. **244**. 239. 25/5. Straßburg i. Els. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
HAHN.

V. Auger, *Neue Methoden zur Darstellung einiger organischer Arsenderivate. Methylarsinjodid*, CH_3AsJ_2, durch Reduktion der Methylarsinsäure mittels SO_2 und Fällen des Jodids mit einem Überschuß von KJ und HCl. Ein Gemisch von 200 g Natriummethylarsinat, 250 g KJ und 500 g W. versetzt man mit 150 g HCl, sättigt es in der Kälte mit SO_2, fällt das Jodid mit weiteren 150 g HCl völlig aus und wäscht es mit verd. HCl. — *Methylarsinoxyd*, CH_3AsO, durch Erhitzen einer Benzollsg. von Methylarsinjodid mit trockener Soda am Rückflußkühler, bis Entfärbung der Lsg. eingetreten ist; Ausbeute theoretisch. — *Methylarsinchlorid*, CH_3AsCl_2, durch vorsichtiges Eintragen von Methylarsinsäure in überschüssiges, gut gekühltes PCl_3 und Fraktionieren des Reaktionsprod.:

$$PCl_3 + CH_3AsO_3H_2 = HPO_3 + CH_3AsCl_2 + HCl.$$

Infolge der Nebenrk.: $CH_3AsO_3H_2 + 4HCl = CH_3Cl + AsCl_3 + 3H_2O$ ist das Methylarsinchlorid durch geringe Mengen von $AsCl_3$ verunreinigt. — *Kakodylchlorid*, $(CH_3)_2AsCl$, durch Eintragen der berechneten Menge Natriumhypophosphit, gel. in überschüssiger HCl, in eine salzsaure Lsg. von Kakodylsäure:

$$2(CH_3)_2AsO_2H + 3H_3PO_2 + 2HCl = 3H_3PO_3 + H_2O + 2(CH_3)_2AsCl$$

und Destillieren des Gemisches, oder durch allmähliches Eintragen von Kakodylsäure in gut gekühltes PCl_3:

$$2(CH_3)_2AsO_2H + 2PCl_3 = POCl_3 + HPO_3 + HCl + (CH_3)_2AsCl,$$

Zersetzung des $POCl_3$ durch k. konz. HCl und Fraktionieren des Gemisches. — Trockenes Na_2CO_3 verwandelt das Kakodylchlorid leicht in *Kakodyloxyd*. — *Kakodyl*, $(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$, durch Einw. von überschüssigem Natriumhypophosphit in salzsaurer Lsg. auf Kakodylsäure. — *Tetramethylarsoniumjodid*, $(CH_3)_4AsJ$, durch Kochen einer konz. wss. Lsg. von überschüssiger Kakodylsäure und überschüssigem Natriumhypophosphit mit CH_3J und $^1/_4$ der theoretischen Menge HCl (etwa einen Tag) im CO_2-Strom am Rückflußkühler, bis das CH_3J verschwunden ist, Fällen des gebildeten Jodids durch überschüssige Natronlauge und Umkristallisieren desselben aus sd. A., nachdem die alkoh. Lsg. zum Zweck der Fällung des gel. Alkalis zuvor mit CO_2 gesättigt worden ist. Die B. des Jodids vollzieht sich gemäfs der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsO_2H + 2CH_3J + 2H_3PO_2 = (CH_3)_4AsJ + 2H_3PO_3 + HJ.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1151—53. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Rügheimer, *Über die Einwirkung primärer Amine auf Aldehyde.* Als Zwischenprodd. bei der Nitrierung aromatischer Amine hat der Vf. in einem Falle, bei dem die Acetylverbb. nicht verwendbar waren, die aus den Basen u. Chloral entstehenden Körper, $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot R)_2$ (WALLACH, LIEBIGs Ann. **173**. 274), erfolgreich benutzt. Trichloräthyliden-p-ditolylamin, $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ (WALLACH, l. c., EIBNER, LIEBIGs Ann. **302**. 364), gab mit wasserfreier HNO_3, die mit dem doppelten Volumen Eg. verdünnt war, fast quantitativ das *m-Nitro-p-toluidin*. Die Die Verbb. $CCl_3 \cdot CHOH \cdot NH \cdot R$ (EIBNER) konnten nicht in der gleichen Weise nitriert werden. — Die Nitrierungsverss. veranlafsten den Vf., die Einw. des Chlorals auf aromatische Amine näher zu untersuchen u. im allgemeinen das Verhalten der Aldehyde zu den Aminen eingehender zu besprechen.

Ein Aldehyd $A \cdot CHO$, und ein Amin $B \cdot NH_2$, geben jedenfalls als primäres Prod. eine Verb. von der Form $A \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot B$ (I.); aus diesem entsteht bei geringerer Haftfestigkeit des OH der Körper $A \cdot CH : N \cdot B$ (II.), oder bei gröfserer Haftfestigkeit die Verb. von der Form $A \cdot CH(NH \cdot B)_2$ (III.) (HENRY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 851; EIBNER, l. c.). Das Bestehenbleiben einer Verb. von der Form I. und damit die Möglichkeit ihrer Isolierung ist zunächst durch die äufseren Umstände, wie Lösungsmittel, Temperatur etc., bedingt; von diesen wird es weiter abhängen, ob die Haftfestigkeit des OH bereits für die B. von Körpern der Form III. grofs genug ist, oder ob solche der Form II. entstehen. So gibt Chloral mit aromatischen Aminen die oben erwähnten Verbb. der Form III., unter anderen Versuchsbedingungen nach EIBNER Körper der Zus. I., doch haben NIEMENTOWSKI u. ORZECHONSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2812) gelegentlich auch eine Verb. von der Form II. erhalten.

Der Vf. erörtert dann eingehend den Einfluſs, welchen die Natur der das Molekül der Verbb. I. konstituierenden Gruppen, welchen also *A*. und *B*. auf die Haftfestigkeit des OH ausüben, in der Weise, daſs er zunächst den Einfluſs von *B*. bei unverändertem *A*., d. h. das Verhalten verschiedener Amine zu demselben Aldehyd auf Grund bekannter Verss. bespricht. Aus dem Verhalten des Benzaldehyds gegen Anilin einerseits und negativ substituierte (NO_2, COOH etc.) Aniline andererseits zieht der Vf. den Schluſs, daſs mit steigender Negativität von *B*. die Beständigkeit der Körper von der Form I. wächst. Indes deuten andere Fälle, wie das Ver-

halten von aliphatischen Aldehyden gegen NH_3 und gegen Anilin, auf eine Abnahme der Stabilität von I. bei zunehmender Negativität von *B.* Da nun aus dem Formaldehyd mit aliphatischen Aminen (HENRY), sowie mit den stark negativen Säureamiden (EINHORN, LIEBIGs Ann. **343**. 207; C. **1906**. I. 922) Verbb. der Form I. erhalten werden, Anilin solche Prodd. nicht liefert, modifiziert der Vf. seinen Schluſs dahin, daſs die Gröſse der Haftfestigkeit des OH bei der allmählichen Abschwächung der basischen Natur des beteiligten Amins, resp. der positiven Natur von *B.* ein Minimum durchläuft. Die Richtigkeit dieses Schlusses kann nur an einem Aldehyd geprüft werden, der unter verschiedenen Bedingungen hinreichend beständige Verbb. von der Form I. gibt. Nun hat EIBNER aus dem Chloral und Anilin, bezw. p-Toluidin die wenig beständigen Verbb. $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, bezw. $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, und aus Chloral und p-Nitroanilin das beständigere Additionsprod. $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ erhalten. Nach obigem Schluſs müſste ebenso wie die Einführung negativer Gruppe auch die positiver in den Phenylresten zu beständigeren Prodd. führen, d. h. die Haftfestigkeit des OH erhöhen. Daſs dieses tatsächlich der Fall ist, folgt aus dem unten mitgeteilten Vers. SOERGELs, die auf Veranlassung des Vfs. ausgeführt wurden; es wurde aus Chloral und o-Phenylendiamin die verhältnismäſsig sehr beständige Verb. $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ dargestellt.

Für den Einfluſs der Gruppe *A.* ergibt sich, daſs auch hier unter Umständen die Haftfestigkeit des OH mit dem Negativerwerden von *A.* gesteigert wird (DIMROTH, ZOEPPRITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 984. 993; C. **1902**. I. 869. 871). Hierfür spricht auch die B. von Körpern der Form I. aus Aldehyden mit stark negativem Radikal u. nicht negativ substituierten Anilinen (EIBNER, l. c., CLAISEN, PELTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3667; C. **1903**. II. 1311). Andeutungen dafür, daſs für das Radikal *A.* ähnliche Verhältnisse, wie die oben für *B.* erwähnten obwalten, könnten vielleicht in dem Verhalten verschiedener Aldehyde gegen Anilin gefunden werden. Mit dieser Base liefern nämlich die niederen Glieder der Fettreihe Verbb. der Form III., deren B. eine gewisse Beständigkeit der Körper der Form I. voraussetzt, aus den höheren Gliedern konnten die entsprechenden Körper nicht erhalten werden; aus Benzaldehyd entsteht die Verb. II., bezw. ihre Polymere. Der Unterschied in dem Verhalten der Fettaldehyde führt zu der Annahme, daſs die B. von Hydroxyverb. durch die Natur des Aldehydradikals begünstigt wird. Jedenfalls wird die Haftfestigkeit des OH nicht durch Basizität des Gesamtmoleküls, sondern durch die Natur des Aldehyds und des Amins gleichzeitig bestimmt.

Aus Chloral in trocknem Lg. und o-Phenylendiamin in Ä. wurde das *Chloral-o-phenylendiamin*, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, beim Verdunsten der Lösungsmittel als feinkristallinischer Nd. erhalten; F. ca. 72°; spaltet beim Kochen der äth. Lg. kein W. ab, sondern erleidet anderweitige Zers.; zerfällt beim Eintragen in konz. H_2SO_4 von —6° unter Chloralbildung. Es gab mit Acetanhydrid in Ä. das *Diacetyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH \cdot COCH_3)_2$. — Das aus p-Phenylendiamin u. Chloral in Chlf. dargestellte *Chloral-p-phenylendiamin*, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, war ein feinkristallinischer Nd., der sich von ca. 80° an unter Dunkelfärbung zers. und in Ä. und Chlf. ll. war. — Das *Chloral-1,2,4-tolylendiamin*, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, wie die vorhergehende Verb gewonnen, bildete einen feinkristallinischen, bei ca. 86° schm. Nd. — *Chloral-1,3,4-toluylendiamin*, $C_9H_{11}ON_2Cl_3$. F. 67 bis 68°; ll. in A., Ä. u. Chlf. — $C_9H_{11}ON_2Cl_3 \cdot HgCl_2$. Nadeln aus Chlf., zers. sich oberhalb ca. 120°, wl. in Chlf., fast unl. in Ä., unl. in Lg. — Das aus 0,5 g 1,3,4-Toluylendiamin in Chlf. und 1,5 g Chloral in Lg. gewonnene *Dichloral-1,3,4-toluylendiamin*, $[CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH]_2C_6H_3 \cdot CH_3$, bildete einen feinkristallinischen, bei 56—57° schm. Nd., der in Chlf. und Ä. ll. war. — Das *Chloral-α-naphtylamin*,

die Nitrile trotzdem der TROUTONschen Regel folgen. (Journal de Chimie Physique **4**. 140—69. 30/5. 1906. [Dezember 1905.] Genf. Phys.-chem. Lab.) BRILL.

G. Bredig und **W. Fraenkel**, *Über antikatalytische Wirkungen des Wassers.* Die Vff. hatten einen die Reaktionsgeschwindigkeit verzögernden Einfluſs des W. beobachtet, als GOLDSCHMIDT u. SUNDE ihre den gleichen Gegenstand betreffende Unters. veröffentlichten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 711; C. **1906**. I. 1088). Als sie nämlich die H'-Ionkatalyse des *Diazoessigesters* verfolgten, zeigte sich, daſs in absol. A. anscheinend gleiche Mischungen verschiedene Geschwindigkeitskonstanten lieferten. Es ergab sich insbesondere, daſs die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei 25° durch Zusatz von 0,18% W. zu absol. A. um ca. 22% erniedrigt wird. Die Wrkg. des W. ist jedenfalls nicht durch eine Rk. desselben mit dem Diazoessigester zu erklären, da die Rk. auch in diesem Falle monomolekular bleibt. Die hinzugesetzte Pikrinsäure wird durch den A. merklich ebenfalls nicht verestert. Die Geschwindigkeitskonstante in absol. A. steigt langsamer als in wss. Lsg. mit der Konzentration der Pikrinsäure.

Einen anderen verzögernden Einfluſs äuſserst kleiner Wasserzusätze hat BREDIG bei dem Zerfall der Oxalsäure in W., CO, CO_2 unter Einw. von H_2SO_4 nachgewiesen u. darüber schon vor GOLDSCHMIDT u. SUNDE berichtet (Z. f. angew. Ch. **19**. 367).

Im Nachtrag weist **Bredig** darauf hin, daſs er niemals einen Stoff allgemein als Antikatalysator bezeichnet habe, wie ihm das bei der Blausäure von LOEVENHART zugeschrieben worden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 130; C. **1906**. I. 749). Auſserdem hat Vf. die antikatalytische Wrkg. der Blausäure bei gewissen Pt-Katalysen der B. von unl. Schichten vor LOEVENHART u. KASTLE zugeschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1756—60. 12/5. [26/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

P. V. Bevan, *Eine Methode zur Verfolgung des Verlaufes gewisser chemischer Reaktionen und einer Induktionsperiode bei der Einwirkung von überschüssigem Wasser auf Monochloressigsäure.* Der Vf. stellt sich die Aufgabe, den Anfang der Rk. zwischen W. und Monochloressigsäure möglichst genau zu verfolgen, um womöglich eine etwa entstehende Additionsverbindung nachweisen zu können. Nach BUCHANAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 340. 1871) verläuft diese Rk., die zur B. von Glykose u. HCl führt, monomolekular. Die Geschwindigkeit der Rk. wurde durch die zeitliche Verfolgung der Widerstandsänderung der Lsg. bei 90° verfolgt. Der Widerstand nahm, wie erwartet, nach dem Gesetz der monomolekularen Rk. ab, jedoch nicht unmittelbar nach Herst. der Mischung. Am Anfang zeigt sich eine Induktionsperiode, nach deren Ablauf erst der normale Verlauf eintritt. Wahrscheinlich addiert die Monochloressigsäure zunächst langsam W., und das Hydrat wird dann sekundär monomolekular gespalten. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Spaltung ist unabhängig von der Konzentration der Lsg. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 269—81. 15/5. [12/3.*].) SACKUR.

E. E. Blaise und **P. Bagard**, *Stereoisomerie in der Reihe der ungesättigten α,β-acyklischen Säuren.* Während die α-Oxysäuren mit sekundärer Alkoholgruppe unter dem Einfluſs der Hitze in acyklische Aldehyde übergehen, liefern die α-Oxysäuren mit tertiärer Alkoholgruppe unter den gleichen Bedingungen als Hauptprod. nicht ein Keton, sondern eine ungesättigte Säure. Die Menge an gebildetem Keton, welche bei der α-Methyl-α-oxypropionsäure 48% erreicht, nimmt mit steigendem Mol.-Gew. der SS. ab und sinkt bei der α-Äthyl-α-oxybuttersäure auf 5%, während umgekehrt die Menge an ungesättigter S. zunimmt. Diese Oxysäuren mit tertiärer Alkoholgruppe vermögen bis zu dem Gliede C_6 Laktide zu bilden.

Bei der Zers. dieser tertiären Oxysäuren bildet sich in allen Fällen, wo eine

Stereoisomerie möglich ist, auch das labile Isomere. Die relative Beständigkeit der labilen Isomeren wächst mit dem Mol.-Gew.; in dem gleichen Maſse nimmt die Menge des stabilen Isomeren ab. So entstehen z. B. bei der α-Methyl-α-oxypropionsäure nahezu gleiche Mengen von Tiglin- und Angelikasäure, während bei der α-Äthyl-α-oxybuttersäure fast ausschlieſslich das labile Isomere gebildet wird. Andererseits tritt, wenn die an das alkoh. C-Atom gebundene Kohlenstoffkette an Länge zunimmt, wie dies z. B. bei der α-Propyl-α-oxy-n.-valeriansäure der Fall ist, infolge teilweiser Wanderung der Äthylenbindung eine geringe B. von β,γ-ungesättigter S. ein.

Die meisten chemischen und physikalischen Agenzien rufen eine Umlagerung der labilen Isomeren in die stabile Form hervor. Diese Umlagerung bleibt jedoch bei der Einw. der Brommagnesiumverbb. auf die Ester der labilen SS. aus, so daſs die hierbei entstehenden, gut kristallisierenden Amide der labilen SS. (vgl. BODROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1427; C. **1904**. II. 201) zur Charakterisierung der labilen Isomeren dienen können.

Der Unterschied in den Kpp. der beiden stereoisomeren SS. oder deren Ester nimmt mit wachsendem Mol.-Gew. ab, die relative Beständigkeit der labilen Isomeren dagegen zu. Während die Tiglin- und Angelikasäure ein und dasselbe Bromderivat liefern, bilden die labile und stabile Äthylcrotonsäure verschiedene Bromverbb. Ebenso verwandeln Hitze und wss. sd. Natronlauge die labile Äthylcrotonsäure nicht merklich in die stabile Form. Im Gegensatz hierzu sind alle bisher untersuchten labilen SS. auſserordentlich empfindlich gegen Halogenwasserstoff. Ebenso gehen die labilen Isomeren unter dem Einfluſs von PCl_5 quantitativ in die Chlorderivate der korrespondierenden stabilen SS. über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1087—89. [14/5.*].) DÜSTERBEHN.

Karl Böttcher, *Zur Richtigstellung über Dialkylmalonamide.* (Vgl. H. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 200; C. **1906**. I. 747 u. BÖTTCHER, Chem.-Ztg. **30**. 272; C. **1906**. I. 1486.) H. MEYER hat (Chem.-Ztg. **30**. 306) mitgeteilt, daſs er beim Eintropfen der *Chloride von Methyläthyl- und Diäthylmalonsäure* in konz. NH_3 nicht auf die bemerkbare starke Erhitzung Rücksicht genommen, und daſs er rohe, thionylchloridhaltige Säurechloride verwendet hatte. Die beiden Chloride verhalten sich aber auch noch bei einer Temperaturerhöhung bis 50° gleichartig, man erhält 60% der Theorie an Dialkylmalonamid; das vermeintliche anomale Verhalten des Methyläthylmalonylchlorids findet seine Erklärung darin, daſs das verwendete Säurechlorid ein Gemenge von unbekannter Zus., wahrscheinlich schon acetylchloridhaltig war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1596. 12/5. [11/4.) BLOCH.

J. Bougault, *Über das Antimontartrat, $C_4H_3O_6Sb$, und dessen Äthylester.* (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] **23**. 321; C. **1906**. I. 1411.) Die Verss. des Vfs., durch Einw. von wss. Weinsäurelsg. auf Sb_2O_3 in der Kälte die Brechweinsteinsäure, $C_4H_5O_7Sb$, selbst zu erhalten, schlugen fehl, denn auch bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich ausschlieſslich das Anhydrid $C_4H_3O_6Sb$. — Der *Äthylester des Brechweinsteinsäureanhydrids*, $C_4H_3O_6Sb \cdot C_2H_5$, lieſs sich in reiner Form nur auf folgende Weise erhalten: 15 g Weinsäure löst man in 200 ccm 95%ig. A., setzt etwa 5 g des Brechweinsteinsäureanhydrids, $C_4H_3O_6Sb$, hinzu, läſst die S. 24 Stunden unter häufigem Schütteln einwirken, filtriert den Anhydridüberschuſs ab und überläſst das Filtrat der Kristallisation, die nach 8—10 Tagen einsetzt u. zu ihrer Vollendung mehrere Monate braucht. Auſserordentlich feine Nadeln, unl. in den üblichen neutralen Lösungsmitteln, zers. sich in Berührung mit W. unter teilweiser Abscheidung des gebildeten Sb_2O_3 in Oktaedern, während ein Teil des Sb_2O_3 durch die Weinsäure gel. wird, die ihrerseits durch Verseifung der Äthylweinsäure entsteht. Bringt man

den Ester $C_4H_2O_6Sb \cdot C_2H_5$ mit der äquimolekularen Menge $KHCO_3$ zusammen, so fällt ebenfalls nicht das gesamte Sb_2O_3 aus, sondern ein Teil desselben wird durch das Kaliumditartrat, das Einwirkungsprod. von $KHCO_3$ auf Äthylweinsäure, als Brechweinstein gel. In der Siedehitze löst sich allmählich sämtliches Sb_2O_3 wieder auf, weil durch die jetzt vollständige Zers. der Äthylweinsäure gerade so viel Kaliumditartrat gebildet wird, daſs sämtliches Sb_2O_3 gel. werden kann. Die Einw. des $KHCO_3$, welche Vf. kürzlich (l. c.) als Unterscheidungsrk. zwischen dem Antimontartrat, $C_4H_2O_6Sb$, und dessen Ester, $C_4H_2O_6Sb \cdot C_2H_5$, bezeichnet hat, ist also nur unter gewissen Bedingungen eine solche und niemals eine quantitative. Neutrales Kaliumtartrat löst den Ester $C_4H_2O_6Sb \cdot C_2H_5$ in wss. Lsg. ebenfalls, wobei u. a. Kaliumäthyltartrat und Brechweinstein entstehen. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 465—69. 16/5.) DÜSTERBEHN.

M. Padoa u. B. Savarè, *Über die Natur der Jodstärke.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 313—21. — C. **1905**. I. 1593.) ROTH-Cöthen.

Gustave Fernekes, *Ferricyanide des Quecksilbers.* Analog wie Ferrocyankalium (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 87; C. **1906**. I. 918) gibt Ferricyankalium mit Lsgg. sowohl von Merkuri-, wie von Merkurosalzen Ndd. Wss. Ferricyankaliumlsg. gibt mit wässeriger $HgCl_2$-Lsg. keinen Nd., dagegen entsteht ein dicker, gelber Nd., wenn eine konz. wss. Ferricyankaliumlsg. einer Lsg. von $HgCl_2$ in A. u. Ä. zugesetzt wird. Dieser Nd. ist ein Gemisch von *Merkuriferricyanid*, $Hg_3Fe_2(CN)_{12}$, mit $HgCl_2$ und Kaliumferricyanid. Durch wiederholtes Dekantieren mit W., Auswaschen mit A. u. Ä. und Trocknen bei 100° wird das Hg-Salz rein erhalten. Es ist hellgelb gefärbt u. im trocknen Zustande ziemlich beständig. In W. ist es zl., die wss. Lsgg. zers. sich aber schnell unter Entw. von HCN u. Blaufärbung (B. von Berlinerblau?). Bei Einw. von Alkalilsgg. auf das trockne Prod. werden die Hydroxyde von Fe und Hg und die entsprechenden Alkaliferricyanide gebildet. Die Verb. ist in ihren Eigenschaften TURNBULLs Blau sehr ähnlich. Ihre B. entspricht wahrscheinlich der Gleichung:

$$3HgCl_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = 6KCl + Hg_3Fe_2(CN)_{12}.$$

Merkuroferricyanid, $Hg_3Fe(CN)_6$, entsteht als creamfarbiger Nd., wenn eine Merkuronitratlsg. einer Kaliumferricyanidlsg. zugesetzt wird. Die Verb. wird an der Luft leicht blau. Verss. zur Darst. eines Merkuroferrocyanids führten nicht zu dem gewünschten Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 602—5. Mai. [5/3.] Houghton. Michigan Coll. of Mines.) ALEXANDER.

G. Blanc, *Totalsynthese von Kampferderivaten. Isolaurolen und Isolauronolsäure.* Das durch Erhitzen von α,α-Dimethyladipinsäure mit Essigsäureanhydrid entstehende *Dimethyladipinsäureanhydrid* (I.) geht bei langsamer Dest. unter n. Druck in *Dimethylcyklopentanon-2,2* (II.), bewegliche, kampferartig riechende Fl., Kp. 143°,

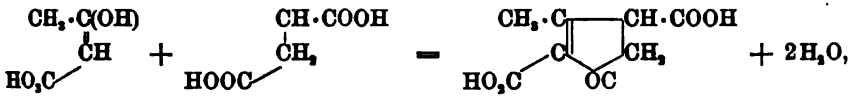
I. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$ / CH_2 —— $CH_2 \cdot CO$ II. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$ / CH_2 —— CH_2 III. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$ / CH_2 —— CH_2

Semicarbazon, F. 190°, über. Dieses Keton liefert bei der Einw. von CH_3MgJ und Zers. des Reaktionsprod. den entsprechenden *tertiären Alkohol* (III.), Nadeln, F. 37°, Kp_{15}. 60°, besitzt einen kampferartigen, stark schimmeligen Geruch. Bei der Dest. unter n. Druck zerfällt dieser Alkohol in W. und *Isolaurolen* (IV.) vom Kp. 108°,

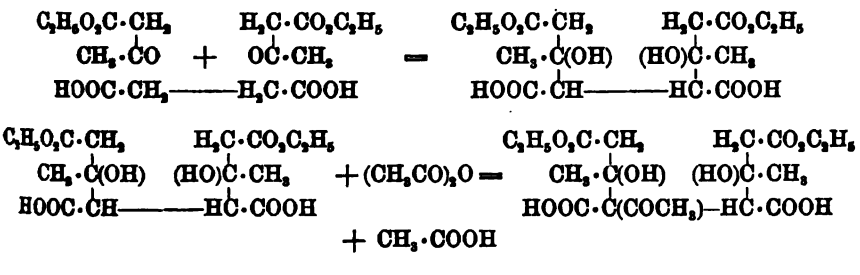
IV. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3$ / CH_2 —— CH V. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ / CH_2 —— $CH \cdot CHOH \cdot CH_3$

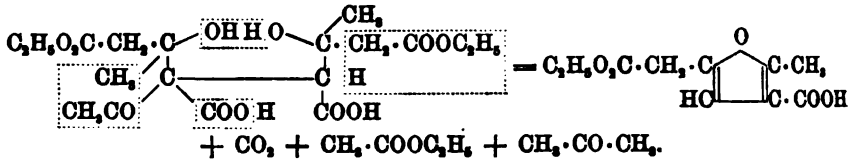
welch letzteres durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in *Dimethylhexanonsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 48°, *Semicarbazon*, F. 188°, übergeführt wird. Das Isolaurolen geht unter dem Einfluſs von $AlCl_3$ und Acetylchlorid leicht in ein Keton über, welches durch Na und A. zum gesättigten *sekundären Alkohol* (V.), Kp_{10} 90—95°, reduziert wird. Dieser Alkohol liefert bei der Oxydation mittels HNO_3 *Dihydroisolauronolsäure*, die durch Bromierung in der α-Stellung u. darauffolgende Abspaltung von HBr in *Isolauronolsäure* übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1084—86. [14/5.*].) DÜSTERBEHN.

Hypolyt Trephiliew, *Zur Frage nach der Struktur der Methronsäure.* FITTIG (LIEBIGs Ann. **250**. 166), der diese S. zuerst durch Kondensation äquimolarer Mengen Acetessigester und Na-Succinat bei Ggw. von Essigsäureanhydrid erhalten hat, erläuterte ihre B. durch das Schema:



faſste die S. also als Ketopentenderivat auf. Nach dem Bekanntwerden der *Sylvancarbonessigsäure* von POLONOWSKY (LIEBIGs Ann. **246**. 6) haben FITTIG u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3189) dann die beiden SS. für identisch erklärt. — Durch die vom Vf. ausgeführten Verss. wird diese Annahme noch weiter gestützt: Die *Methronsäure* reagiert nicht mit *Phenylhydrazin*, enthält also keine Carbonylgruppe. — Während wirkliche Ketopentenderivate bei der Oxydation mit Salpetersäure (neben anderen Prodd.) auch Bernsteinsäure liefern, entstanden, als die Methronsäure in Form ihres Diäthylesters mit HNO_3 der D. 1,2 3 Stdn. gekocht wurde, lediglich *Essig-* und *Oxalsäure*. — Bei der Einw. von *Brom* wurden nicht, wie obige Formel erwarten lieſs, 2, sondern 4 Atome Halogen aufgenommen, und auf Zusatz weiterer Mengen Brom zers. sich das Prod. unter CO_2-Entw. — Als die Methronsäure mit sehr verd. HCl auf ca. 210° erhitzt wurde, bildete sich *Acetonylaceton*, das als *Bisphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_3)C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Kristalle aus verd. A.; F. 118—119°) identifiziert wurde, u. nach POLONOWSKY unter den gleichen Bedingungen auch aus der Sylvancarbonessigsäure gewonnen wird. — Die entscheidende Aufklärung über die Vorgänge, die sich bei der Darst. der Methronsäure abspielen, gab schlieſslich die Beobachtung, daſs bei der Bereitung der S. nach der Vorschrift von FITTIG die Ausbeute nur 30% der Theorie beträgt, während sich in den Mutterlaugen ca. 40% unverändertes Na-Succinat, dagegen kein Acetessigester, finden. Da nun ferner als Nebenprodd. CO_2, Essigester und auch *Aceton* auftraten, so kam Vf. auf die Vermutung, daſs je 2 Mol. Acetessigester und Essigsäureanhydrid für die Synthese nötig sein könnten, die sich dann nach dem folgenden Schema abspielen sollte:

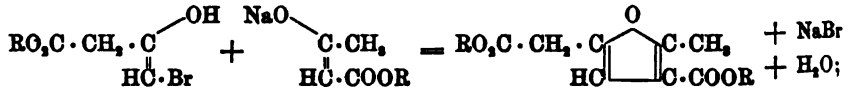




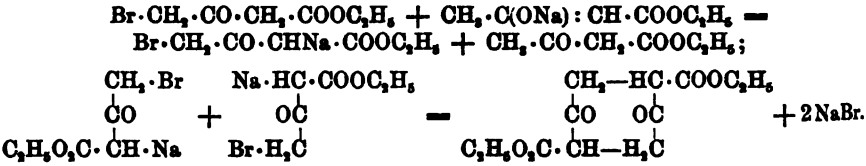
In der Tat ließs sich, als der Ansatz in diesem Sinne abgeändert wurde, die Ausbeute an Methronsäure (Sylvancarbonessigsäure) auf 58% der Theorie steigern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1859—62. 26/5. [14/4.] Charkow. Lab. d. Prof. OSSIPOW.)

STELZNER.

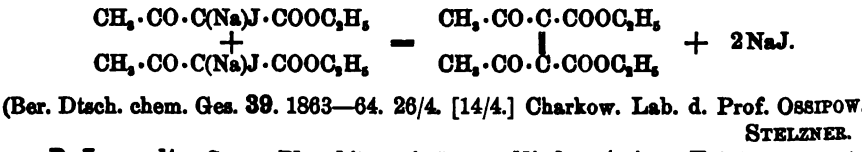
Hypolyt Trephiliew, *Eine Synthese des Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylesters.* Auf Grund der im voranstehenden Ref. wiedergegebenen Ansichten des Vfs. über Konstitution u. B. der *Methronsäure* (*Sylvancarbonessigsäure*) bestand die Möglichkeit, diese Säure aus Na-Acetessigester und γ-Bromacetessigester zu synthetisieren:



es zeigte sich jedoch, daſs die Na-Verb. des Acetessigesters ganz analog dem Na-Äthylat (DUISBERG, LIEBIGs Ann. **213**. 149) einwirkt, u. die Umsetzung demgemäſs zu dem schon bekannten *Tetrahydrochinondicarbonsäureester* führt:



In derselben Weise kann man auch die *B. des Diacetylfumarsäureesters aus Na-Acetessigester u. α-Jodacetessigester* (SCHÖNBRODT, LIEBIGs Ann. **253**. 196) nunmehr durch das folgende Formelbild erläutern:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1863—64. 26/4. [14/4.] Charkow. Lab. d. Prof. OSSIPOW.)

STELZNER.

P. Lemoult, *Saure Phosphite primärer cyklischer Amine.* Trägt man unter Kühlen in eine verd. äth. Lsg. von mindestens 6 Mol. Anilin eine äth. Lsg. von 1 Mol. PCl_3 ein, filtriert das ausgefällte Anilinchlorhydrat ab und überläſst das Filtrat an feuchter Luft sich selbst, so scheidet dasselbe auf Kosten der ursprünglich gebildeten l. Phosphorverb. saures Anilinphosphit in weiſsen, voluminösen Kristallen ab. Verwendet man an Stelle von Ä. Chlf. als Verdünnungsmittel, so fällt auch hier zunächst Anilinchlorhydrat aus und das Filtrat hiervon scheidet beim Konzentrieren auf dem Wasserbade eine Substanz ab, die sich an feuchter Luft bei 100° leicht in Anilin und saures Anilinphosphit spaltet. Diese sauren Phosphite von der allgemeinen Formel $H_3PO_3 \cdot RNH_2$ besitzen einen bestimmten F., zers. sich aber beim Erhitzen über ihren F. in Amin und freie phosphorige S.,

welch letztere weiter in H_3P und Orthophosphorsäure zerfällt. Sie sind unl. in Ä., *Chlf.*, Bzl., l. ohne Zers. in A., in W. dagegen unter Zers.; auf Zusatz von viel A. zur wss. Lsg. scheiden sich die gleichen Phosphite in anderer Kristallform wieder ab.

Saures Anilinphosphit, $H_3PO_3 \cdot C_6H_5NH_2$, schöne Nadeln, die meist sehr schwach grün oder rosa gefärbt sind, oder grofse, glänzende Kristalle, F. 179°, wird aus seiner wss. Lsg. durch A. in Form kleiner Blättchen gefällt, liefert beim Eindampfen der wss. Lsg. zusammen mit Anilin Blättchen mit 9,96% N (für das neutrale Phosphit berechnen sich 10,44% N). — *Saures o-Toluidinphosphit*, $H_3PO_3 \cdot C_7H_7NH_2$, farblose Nadeln, F. 174°, zers. sich bei 200°, gleicht im übrigen dem vorhergehenden Phosphit. — *Saures a.-m-Xylidinphosphit*, $H_3PO_3 \cdot C_8H_9NH_2$, farbl. Nadeln, F. 172°, gleicht im übrigen den vorhergehenden Phosphiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1193—95. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Oliver Charles Minty Davis, *Einige Thio- und Dithiocarbamidderivate des Äthylenanilins und der Äthylentoluidine.* Bei der Einw. von Äthylenanilin u. den Äthylentoluidinen auf Thiocarbimide wurden verschiedene Anzeichen sterischer Hinderung beobachtet, indem die Stellung der substituierenden Methylgruppe in den Äthylentoluidinen und dem Tolylthiocarbimid von grofsem Einfluſs auf die Reaktionszeit und die Natur des Prod. ist. Ein Mol. *Äthylenanilin* verbindet sich mit zwei Mol. *Allyl-*, *Phenyl-*, *o-Tolyl-* oder *p-Tolylthiocarbimid* unter B. *symm. Dithiocarbamide*, dagegen mit nur 1 Mol. *m-Tolylthiocarbimid* unter B. eines *as. substituierten Thiocarbamids*. *Äthylen-o-toluidin* reagiert schwierig unter B. as. Derivate mit Phenyl-, m-Tolyl- und p-Tolylthiocarbimid, mit Allyl- und o-Tolylthiocarbimid fast gar nicht. *Äthylen-m-toluidin* gibt mit Phenyl- u. p-Tolylthiocarbimid s. Derivate, mit Allyl-, o-Tolyl- und m-Tolylthiocarbimid as. Derivate. *Äthylen-p-toluidin* gibt mit m-Tolylthiocarbimid ein as. Derivat, mit den anderen Thiocarbimiden s. Derivate. Die entstehenden Verbb. werden von HgO in A. bei 140° entschwefelt.

Verb. $C_{22}H_{26}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NHC_3H_5]_2$. Aus Äthylenanilin u. Allylthiocarbimid bei 100°. Nadeln aus verd. A. F. 165°, sll. in Aceton u. Bzl. Liefert mit HgO eine Verb. vom F. 208°, wahrscheinlich das Dicarbimidderivat. — *Verb.* $C_{32}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NHC_6H_5]_2$. Aus Äthylenanilin u. Phenylthiocarbimid. Nadeln aus Bzl. F. 184°, swl. in sd. A., zll. in sd. Bzl. Gibt mit HgO das entsprechende *Dicarbamid*, $C_{32}H_{26}N_4O_2$. Kristalle aus A. F. 215°. Letzteres entsteht auch aus Äthylenanilin und Phenylcarbimid. — *Verb.* $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4(NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7)_2$. Aus Äthylenanilin und o-Tolylthiocarbimid. Nadeln aus Toluol. F. 179°. — *Verb.* $C_{32}H_{30}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7$. Aus Äthylenanilin und m-Tolylthiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F. 185°. — *Verb.* $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4(NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7)_2$. Aus Äthylenanilin und o-Tolylthiocarbimid. Nadeln aus Toluol. F. 179°. — *Verb.* $C_{32}H_{30}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7$. Aus Äthylenanilin und m-Tolylthiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F. 185°. — *Verb.* $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4(NC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_7H_7)_2$. Aus Äthylenanilin und p-Tolylthiocarbimid. Farblose Kristalle aus Bzl. F. 190°, wl. in A.

Verb. $C_{23}H_{25}N_3S = C_7H_7NHC_2H_4N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus Äthylen-o-toluidin und Phenylthiocarbimid. Kristalle aus Toluol. F. 150°, wl. in Bzl. u. A. — *Verb.* $C_{24}H_{27}N_3S = C_7H_7 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$. Aus Äthylen-o-toluidin und m-Tolylthiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F. 157°. — *Verb.* $C_{24}H_{27}N_3S$. Aus Äthylen-o-toluidin und p-Tolylthiocarbimid. Kristalle aus A. F. 119°. — *Verb.* $C_{19}H_{23}N_3S = C_7H_7NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$. Aus Äthylen-m-toluidin und Allylthiocarbimid. Kristalle aus Bzl. F. 97—99°. — *Verb.* $C_{30}H_{30}N_4S = C_2H_4[N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NHC_6H_5]_2$. Aus Äthylen-m-toluidin und Phenylthiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F. 178°. — *Verb.* $C_{24}H_{27}N_3S = C_7H_7NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$.

Aus Äthylen-m-toluidin und o-Tolylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 176°, wl. in Bzl. — *Verb.* $C_{24}H_{27}N_3S$. Aus Äthylen-m-toluidin und m-Tolylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 170°. — *Verb.* $C_{32}H_{34}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_7]_2$. Aus Äthylen-m-toluidin und p-Tolylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 187°, wl. in Bzl. — *Verb.* $C_{24}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5]_2$. Aus Äthylen-p-toluidin und Allylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 133°, zwl. in A. — *Verb.* $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$. Aus Äthylen-p-toluidin und Phenylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 195°, wl. in Bzl. — *Verb.* $C_{30}H_{28}N_4S_2Cl_2 = C_2H_4[N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4Cl]_2$. Aus Äthylen-p-toluidin und m-Chlorphenylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 180°. — *Verb.* $C_{32}H_{34}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_7]_2$. Aus Äthylen-p-toluidin und o-Tolylthiocarbimid. Kristalle aus Nitrobenzol. F. 202°, unl. in A. und Bzl. — *Verb.* $C_{24}H_{27}N_3S = C_7H_7NH\cdot C_2H_4\cdot N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_7$. Aus Äthylen-p-toluidin u. m-Tolylthiocarbimid. Kristalle aus Aceton. F. 179°. — *Verb.* $C_{32}H_{34}N_4S_2 = C_2H_4[N(C_7H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_7]_2$. Aus Äthylen-p-toluidin und p-Tolylthiocarbimid. Nadeln aus Aceton. F. 178°, wl. in A. und Bzl. (Proceedings Chem Soc. **22**. 114—15. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 713—20. April. Bristol. Univ. College.) POSNER.

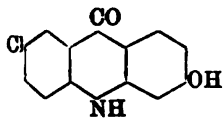
Samuel Smiles und **Robert Le Rossignol**, *Aromatische Sulfoniumbasen.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Phenetol bei Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht *p-Phenetylsulfoxyd* u. *Triphenetylsulfoniumchlorid.* Letzteres entsteht bei der Einw. eines Phenetolüberschusses auf das Sulfoxyd. Diese Rk. führte zur Entdeckung zweier anderer Methoden zur Darst. dieser aromatischen Sulfoniumbasen: 1. Aus einem Sulfoxyd und Phenetol mit einem wasserentziehenden Mittel. 2. Aus einer Sulfinsäure und Phenetol mit konz. H_2SO_4. Auch bei dieser Rk. entsteht ein Sulfoxyd als Zwischenprod.

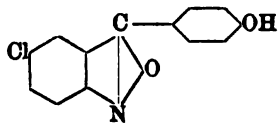
(p,p,p?)-Triphenetylsulfoniumchlorid, $(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_3SCl$. Aus zwei Mol. Thionylchlorid u. drei Mol. Phenetol bei Zusatz von Aluminiumchlorid unter Kühlung. Kristalle mit 2 oder 3 Mol. H_2O aus Essigester oder W., ll. in A., unl. in Ä. Das wasserfreie Chlorid ist glasartig amorph. Die mit Silberoxyd erhaltenen Lsgg. der Hydroxylbase sind stark alkal. — Chloroplatinat, $(C_{24}H_{27}O_3S)_2PtCl_6$. Orangegelber Nd. Kristallisiert aus Epichlorhydrin + A. in gelben Blättchen mit 1 Mol. A. F., alkoholfrei, 205—206°. Entsteht auch aus 3,4 g p-Äthoxybenzolsulfinsäure u. 4,5 g Phenetol mit 15 ccm konz. H_2SO_4 unter Kühlung, oder aus 4 g p-Phenetylsulfoxyd u. 2 g Phenetol mit 6 ccm konz. H_2SO_4. — *(o,p,p?)-Triphenetylsulfoniumchlorid* entsteht neben der vorher beschriebenen Verb. Dickes Öl. — Chloroplatinat, $(C_{24}H_{27}O_3S)_2PtCl_6$. Nadeln aus Epichlorhydrin + A. F. 117°. — *Triphenolsulfoniumchlorid*, $(HO\cdot C_6H_4)_3SCl$. Aus Thionylchlorid und Phenol mit Aluminiumchlorid. Glasig, amorph, ll. in Natronlauge, wl. in h. W., unl. in Ä. Chloroplatinat, $(C_{39}H_{27}O_6S)_2PtCl_6$. Gelbes, kristallinisches Pulver. F. 168—170°. — *Diphenetylphenylsulfonium*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2S(C_6H_5)$. Aus Benzolsulfinsäure und etwas mehr als 2 Mol. Phenetol mit konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Das entstehende Sulfat ist ein Öl. — Chloroplatinat, $(C_{32}H_{32}O_3S)_2PtCl_6$. Gelbes, kristallinisches Pulver. F. 135—137°, unl. in A. und W. — *Diphenylphenetylsulfonium*, $C_2H_5OC_6H_4\cdot S(C_6H_5)_2$. Aus 10 g Phenylsulfoxyd, 7 g Phenetol und 10 g P_2O_5 auf dem Wasserbad. Das Phosphat wird erst mit $Ba(OH)_2$ in das Hydrat u. dann in das Chlorid übergeführt. Dieses bildet eine hygroskopische, kristallinische M. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{15}OS)_2PtCl_6$. Platten. F. 229—230°. — *p-Phenetylsulfoxyd*, $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO$. Aus 25 g Aluminiumchlorid, 50 g Phenetol und 25 g Thionylchlorid unter Kühlung oder aus äquimolekularen Mengen p-Äthoxybenzolsulfinsäure und Phenetol mit konz. H_2SO_4. Kristalle aus Essigester. F. 115—116°. Daneben entsteht bei der zweiten Methode Phenetylsulfid. — *Diphenetylsulfon*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2SO_2$. Aus Phenetylsulfoxyd durch Oxy-

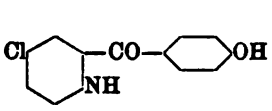
dation mit $KMnO_4$ in Eg. oder aus Dihydroxydiphenylsulfon durch Äthylierung. Dünne Blättchen aus Essigester. F. 163°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 87. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 696—708. April. London. Univ. College. Org. Chem. Lab.)

POSNER.

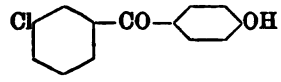
Th. Zincke und **K. Siebert**, *Über die Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Phenole bei Gegenwart von Salzsäure.* Der o-Nitrobenzaldehyd reagiert mit Phenol und Kresol in Ggw. von HCl in derselben Weise wie mit Dimethylanilin (ZINCKE, PRENNTZELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4116; C. **1906**. I. 362). Dem Phenolderivat $C_{13}H_8O_2NCl$, welches nach GUYOT u. HALLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 350) eine Akridonverb. (I.) ist, geben die Vff. bei der Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Dimethylanilinderivate die Zus. einer *Anthroxanverb.* (II.). Letzteren Namen haben sie mit Rücksicht auf eine ältere Publikation von SCHILLINGER u. WLEUGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2222) an Stelle der früheren Bezeichnung *„Anthranilderivate"* gewählt. Die Phenolverb. läßt sich durch Sn + HCl in das *2-Amino-5-chlor-10-oxybenzophenon* (III.) überführen; dieses gibt mit Äthylnitrit das *5-Chlor-10-oxy-*

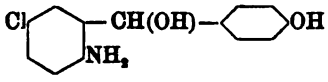
I. 

II. 

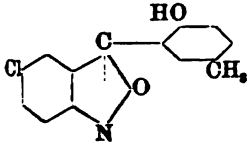
III. 

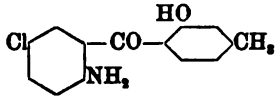
benzophenon (IV.), welches durch Na-Amalgam zum entsprechenden Benzhydrol reduziert wird, aber kein Cl abgibt. Das aus dem Phenolderivat durch HJ und P erhaltene Prod. selbst war für eine weitere Unters. nicht geeignet, gab aber eine Acetylverb. deren Cl-Gehalt für die B. einer Verb. von der Zus. V. spricht. —

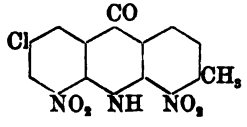
IV. 

V. 

Das p-Kresolderivat (VI.) gibt mit Sn + HCl das *2-Amino-5-chlor-8-oxy-10-methylbenzophenon* (VII.), dessen NH_2-Gruppe sich nicht eliminieren läßt. Mit Äthylnitrit entsteht aus der Aminoverb. ein N-haltiger Körper, der mit HNO_2 in ein Akridonderivat (VIII.) übergeht; letzteres wird auch aus der Aminoverb. direkt durch Erwärmen mit HNO_2 erhalten.

VI. 

VII. 

VIII. 

Die *Verb.* $C_{13}H_8O_2NCl$ (II.) wird bei mehrstdg. Stehen einer mit HCl gesättigten Lsg. von o-Nitrobenzaldehyd und Phenol in 8 Tln. Eg., bezw. Methylalkohol oder A., sowie aus der Eg.-Lsg. seiner Komponenten u. $POCl_3$ erhalten. Gelbe Nädelchen aus A. oder Eg., F. 241°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zers.; zl. in A. und Eg., weniger in Ä. u. Bzl., fast unl. in Bzn., sll. in NaOH mit orangegelber Farbe. Das Na-Salz löst sich in sehr verd. Alkalien unzers., wird in W. hydrolytisch gespalten. Das Phenolderivat wird aus seiner Lsg. in h. Na_2CO_3-Lsg. beim Erkalten größtenteils wieder abgeschieden. Die verd., alkoh. Lsg. fluoresziert stark auf Zusatz von fixen Alkalien oder NH_3. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{10}O_3NCl$. Nadeln

aus A., F. 171°, sl. in A. u. Eg. — Das aus dem Phenolderivat in sd. A. oder Eg. durch Sn u. konz. HCl erhaltenene *2-Amino-5-chlor-10-oxybenzophenon* (III.) bildet glänzende, bei 174° schm. Nadeln, ll. in A. und Eg. mit rötlicher Farbe; wl. in W.; ll. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Nitrat.* In Ggw. von freier S. ll. — *Sulfat.* In Ggw. von freier S. ll. — *Hydrochlorid.* Gelbliche Nadeln, wl. in verd. HCl; zers. sich mit sd. W. — *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{14}O_4NCl$. Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol, F. 140°; ll. in Methylalkohol, A. und Eg., weniger in Bzl., unl. in Alkalien. — Die Aminoverb. gibt mit HNO_2 (D. 1,5) eine zersetzliche Nitroverb. — Die durch Diazotieren der Aminoverb. in HCl- oder H_2SO_4-Lsg. erhaltenen Diazosalze geben mit β-Naphtol einen roten Farbstoff. — Aus dem Diazochlorid entsteht bei der Reduktion mit $SnCl_2$ ein gelber, schnell verharzender Nd. — Aus der salzsauren Diazolsg. und Br in KBr wird ein gelbes, beständiges Perbromid erhalten. Dieses geht beim Kochen mit A. in die *Verb.* $C_{13}H_6OClBr_2$ über; rötliche, bei 198° schm. Nadeln.

Beim Kochen einer alkoh. Lsg. der Aminoverb. mit überschüssigem Äthylnitrit wird das *5-Chlor-10-oxybenzophenon* (IV.) gebildet. Nädelchen aus h., 30%ig. Essigsäure, F. 161°, ll. in A. und Eg., weniger in Bzl., l. in Alkalien; gibt mit HJ in Ggw. oder Abwesenheit von rotem P braune Öle, mit Na und Na-Amalgam in A. Cl-haltige, nicht näher charakterisierte Prodd. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}O_3Cl$. Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 108°; ll. in Eg. u. A. — Das aus einer Lsg. des Benzophenons in Alkalien durch Na-Amalgam dargestellte *5-Chlor-10-oxybenshydrol* (V.) kristallisiert aus h. W. in Nadeln; F. 125°; ll. in A., Eg., Bzl., wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen.

Verb. $C_{14}H_{10}O_2NCl$ (VI.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 210°, zl. in A., Eg., Bzl., besonders beim Erwärmen; weniger l. in Bzn.; in h. Na_2CO_3-Lsg. wl., scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig ab. Die Alkalisalze bilden orangegelbe Blättchen. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{13}O_3NCl$. Blättchen aus 50%ig. Essigsäure, F. 135°; ll. in A. und Eg. — *2-Amino-5-chlor-8-oxy-10-methylbenzophenon* (VII.). Gelbe Nädelchen, F. 115°; ll. in A., Eg., Bzl., weniger in Bzn., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Na-Salz.* Goldglänzende Blättchen aus verd. NaOH. — *Hydrochlorid.* Nadeln; wird durch W. oder A. zers. — *Diacetylverb.* Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 151°; ll. in A. und Eg. — *Dinitrochlormethylakridon* (VIII.). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 250°; zl. in Bzl., weniger in A. und Eg.; wird von wss. Alkalien in Ggw. von A. gelöst; aus der tiefroten Lsg. scheidet sich das Alkalisalz in violetten Nadeln ab, die durch W. zers. werden. Eine Reduktion der Nitroverb. zur Aminoverb. ist nicht gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1930—38. 26/5. [12/5.] Marburg. Chem. Institut.) SCHMIDT.

Alfred N. Cook, *Aluminiumphenolat.* *Aluminiumphenolat* ist zuerst von GLADSTONE u. TRIBE (J. Chem. Soc. London **41**. 7) dargestellt, aber nicht näher untersucht worden. B. 100—500 g Phenol werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Literkolben erhitzt u. mit Aluminium in Form von Streifen anfangs sehr langsam versetzt. Wenn die Rk. gut im Gange ist, wird die Wärmequelle entfernt, da dann die Reaktionswärme zur Fortführung der Rk. genügt. Wenn die Rk. nicht weiter fortschreitet, werden Aluminiumstreifen im Überschuß zugesetzt und stark erhitzt, bis kein H_2 mehr entweicht. Das Prod. wird dann auf eine Platte ausgegossen und erkalten gelassen. Durchscheinende, glasartig glänzende M. von muscheligem Bruch, die grau bis nahezu schwarz gefärbt ist und zuweilen wie getrockneter Leim aussieht. F. ca. 265°, D. 1,23, sll. in wasserfreiem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, l. in Chlf., CS_2, Anilin, CCl_4, Aceton, h. Bzl., in allen Fällen unter Zers., W. zers. unter B. von Aluminiumhydroxyd. In gut verschlossener Flasche ist es einige Monate lang unverändert haltbar. CO_2 wirkt nicht ein. Bei

Einw. von Br_2 werden glatt Tribromphenol und Tribromphenolbromid gebildet. Wirkt HNO_3 auf Aluminiumphenolat ein, so werden o-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol u. Pikrinsäure gebildet, in Mengenverhältnissen, die von der Konzentration der S., der Temperatur und der Einwirkungsdauer abhängig sind. m-Nitrophenol, wie bei der Einw. von HNO_3 auf Phenol, entsteht nicht, wenigstens nicht in beträchtlicher Menge. *Pikrinsaures Ba* enthält nach den Angaben in der Literatur 5 H_2O. Bei vier verschiedenen Darstst. erhielt Vf. einmal ein Salz mit 5 und dreimal ein Salz mit 3 H_2O. Beide Formen haben das gleiche Aussehen. Das *Ba-Salz des 2,4-Dinitrophenols* kristallisiert nach den Literaturangaben mit 7, 6 und 5 H_2O. Vf. erhielt gelbe und orangerote Kristalle, die beide nur 4 H_2O enthalten. Die orangeroten Kristalle gehen bei wiederholtem Umkristallisieren allmählich und schließlich vollkommen in die gelbe Modifikation über.

In vollkommen absol. Alkohol löst sich Aluminiumphenolat sehr leicht ohne Wärmeentw. Wird diese Lsg. mit einer geringen Menge W. versetzt, so wird als voluminöser Nd. unter starker Wärmeentw. *Aluminiumäthylat*, $Al(C_2H_5)_3$, ausgefällt. In gleicher Weise wird aus einer Lsg. des Phenolats in absol. Äther bei Zusatz von W. Aluminiumäthylat ausgefällt. Das Filtrat enthält dann *Phenetol*, $C_2H_5OC_6H_5$. Es findet demnach sowohl bei der Einw. von A., wie bei der Einw. von Ä. ein Ersatz der Phenolgruppe durch die Alkoholgruppe statt. Bei der Einw. von Mineralsäuren wird unter B. der entsprechenden Salze Phenol in Freiheit gesetzt. Essigsäure wirkt sehr langsam, die schwachen organischen SS. wirken gar nicht ein. NaOH löst wahrscheinlich unter B. von Natriumaluminat und Natriumphenolat, in konz. Natriumhypochloritlsg. ist das Phenolat gleichfalls l. Beim Erhitzen schmilzt das Phenolat zunächst und beginnt bald, sich zu zers. Als Destillationsprodd. gehen neben einer geringen Menge Bzl., Phenol und *Phenyläther*, $(C_6H_5)_2O$, über, sowie einige höher sd. Substanzen, die nicht identifiziert werden konnten. Wenn die Zersetzungstemperatur möglichst niedrig ist, wird Phenyläther in guter Ausbeute erhalten. Bei der Dest. im Vakuum geht eine größere Menge Aluminiumphenolat unzers. über, neben einer größeren Menge Phenol und sehr wenig Phenyläther. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 608—17. Mai 1906. [Dez. 1905.] Vermillion. Univ. of South Dakota.) ALEXANDER.

Frédéric Reverdin u. **Ernest Delétra**, *Über die Nitrierung des Mono- und Dibenzoyl-p-aminophenols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 305—10. 5/4. — C. **1906**. I. 666.) BLOCH.

Edgar Percy Hedley, *Die dynamische Isomerie des Phloroglucins.* Es ist bekannt, daß Alkalien u. SS. das zwischen den beiden Isomeren in Lsg. bestehende Gleichgewicht beeinflussen, und zwar daß Alkali die oscillatorische Umwandlung in einer Richtung verstärkt, während SS. sie vermindern. Wenn *Phloroglucin* in Lsg. in zwei Formen, der Enol- und der Ketomodifikation, existiert, so müßte die Stellung und Intensität des Absorptionsbandes bei Ggw. von Alkali verändert, und zwar nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zu verschoben werden. Andererseits müßte bei Gegenwart einer Säure die Intensität des Bandes vermindert und dem des Phloroglucintrimethyläthers ähnlicher werden. Diese Voraussetzungen wurden tatsächlich durch das Experiment vollkommen bestätigt gefunden. Um den Einfluß des Lösungsmittels zu prüfen, wurde als nicht ionisierendes und für ultraviolette Strahlen genügend durchlässiges Medium Ä. untersucht und ohne Einfluß gefunden. Hieraus geht hervor, daß Phloroglucin in neutralen Lsgg. in beiden Formen, überwiegend aber in der Enolform vorhanden ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 106—7. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 730—34. April. Dublin. Royal College of Science.) POSNER.

A. Ssabanejew, *Einige wesentliche Berichtigungen der Kolloidliteratur.* Anläfslich der von A. MÜLLER veröffentlichten Bibliographie der Kolloide (Z. f. anorg. Ch. **19**. 121; C. **1904**. I. 1238) weist Vf. darauf hin, dafs er bereits 1890 (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**. 102; C. **1891**. I. 11) einen Rechnungsfehler in den von E. PATERNÒ (Z. f. physik. Ch. **4**. 457) ausgeführten Beatst. des Mol.-Gew. der Gallussäure entdeckt hatte. Unter Berücksichtigung desselben erweist sich das Mol.-Gew. der *Gallussäure* in wss. Lsgg. vollkommen normal (166 statt 170). Ebenso sind PATERNÒs Angaben über das Mol.-Gew. des Tannins unrichtig. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 141—44. 25/5. 1906. [1/11. 1905.] Moskau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Arthur Walsh Titherley u. **William Longton Hicks**, *Acetyl- und Benzoylderivate des Phtalimids und der Phtalaminsäure. Phtalsäureanhydrid* reagiert, ebenso wie Bernsteinsäureanhydrid (J. Chem. Soc. London **85**. 1679; C. **1905**. I. 511), mit Natriumbenzamid und Natriumacetamid unter B. der entsprechenden Acylphtalaminsäuren, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot COR$. Letztere gehen mit Acetylchlorid leicht in die entsprechenden Acylphtalimide, $C_6H_4(CO)_2N \cdot COR$, über, die beim Erwärmen mit Sodalsg. die Acylphtalaminsäuren regenerieren. — *Benzoylphtalimid*, $C_{15}H_9O_3N$. Aus 21 g Phtalimid, 70 g Pyridin und 20 g Benzoylchlorid, oder aus Benzoylphtalaminsäure mit Acetylchlorid. Farblose Prismen aus A. F. 168°, wl. in A., Bzl. u. Ä., ll. in Aceton u. Chlf. — *Benzoylphtalaminsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot CO \cdot C_6H_5$. 36 g Benzamid und 12 g Natriumamid werden mit wenig Bzl. auf 120° erhitzt und das so erhaltene Natriumbenzamid mit 22 g Phtalsäureanhydrid u. Bzl. auf 90—95° erwärmt. Nadeln aus W. oder Methylalkohol + W. F. 123—124°, sll. in A., unl. in k. W., swl. in Ä., Chlf. und Bzl. Pb-, Hg- und Ag-Salz: Weifse Ndd. Ferrisalz: Gelblicher Nd. — *Acetylphtalaminsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. 12 g Acetamid u. 8 g Natriumamid werden bei Ggw. von Bzl. in Natriumacetamid übergeführt und dies mit 14 g Phtalsäureanhydrid auf 50° erwärmt. Platten aus W. F. 164°, zll. in A., unl. in k. W., unl. in Chlf. und Bzl. Ag- u. Hg-Salze: Weifse Ndd. Ferrisalz: Gelblicher Nd. Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid leicht *Acetylphtalimid*, $C_{10}H_7O_3N$. Kristallinisches Pulver. F. 133—135°, wl. Läfst sich unverändert aus W. umkristallisieren. Unverändert l. in sd. A., ll. in k. Chlf. Liefert bei der Hydrolyse mit Alkali nicht, wie ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1400) angibt, Phtalimid und Essigsäure, sondern Acetylphtalaminsäure. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 106. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 708—13. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) POSNER.

Marston Taylor Bogert u. **Roemer Rex Renshaw**, *Über 4-Aminophtalsäuredimethylester und einige Acylderivate desselben* Im Anschlufs an frühere Unterss. (vgl. BOGERT u. BOROSCHEK, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 740; C. **1901**. II. 1158) haben Vff. die *Aminophtalsäuren* untersucht. 4-Aminophtalsäure ist sehr unbeständig u. kann nicht leicht rein erhalten werden. Dagegen gelang es, den Dimethylester und Derivate desselben darzustellen.

Experimentelles. *4-Aminophtalsäuredimethylester.* B. Rohe 4-Nitrophtalsäure (BOGERT u. BOROSCHEK l. c.) wird durch Kochen mit einem Gemisch aus Methylalkohol u. konz. H_2SO_4 in den neutralen Dimethylester übergeführt u. dieser mit Zinkstaub und alkoh. HCl reduziert. (In der rohen 4-Nitrosäure enthaltene 3-Nitrosäure geht bei Einw. des CH_3OH-H_2SO_4-Gemisches in den sauren Methylester über und kann durch Verrühren des Estergemisches mit überschüssiger Sodalsg. entfernt werden.) Weifse Platten (aus A. oder Bzl.), lange, hexagonale Prismen (aus W.), F. 84° korr., l. in k. A., Aceton, Chlf., Nitrobzl., Anilin, Pyridin, Mineralsäuren, wl. in h. W., CCl_4, Ä., swl. in CS_2, PAe. Beim Einleiten von trocknem HCl in eine Lsg. des Aminoesters in trocknem Bzl. entsteht ein Hydrochlorid, das

sich in W. leicht löst, aber bald unter Fällung des freien Esters dissociiert wird. An feuchter Luft gibt es langsam HCl ab.

Acylderivate des 4-Aminophtalsäuredimethylesters. I. Derivate der Essigsäurereihe. Beim Kochen des 4-Aminophtalsäuredimethylesters mit Eisameisensäure wurde in geringer Menge ein kristallinisches Prod. erhalten, dessen N-Gehalt einem dimolekularen *Kondensationsprod.*, $(CH_3O_2C)_2C_6H_3NHCH:NC_6H_3(CO_2CH_3)_2$ (entstanden durch Kondensation des zuerst gebildeten Formylderivats mit einem zweiten Mol. des Aminoesters), entspricht. Nahezu farblose, mkr. Kristalle (aus alkoh. Ameisensäure), F. 179° korr., l. in A., h. Essigester, Aceton, Bzl., swl. in Ä., CS_2, Chlf., PAe. Wird scheinbar sehr leicht verseift. — *4-Acetaminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOCH_3$, entsteht beim Kochen des Aminoesters mit Essigsäureanhydrid. Kleine Platten (aus 30%ig. A.), F. 136,5° korr., l. in A., Chlf., Bzl., Aceton, h. CS_2, Ä., W., swl. in PAe. — Analog entstehen: *4-Propionaminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOC_2H_5$, lange Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 110,5° korr., l. in A., Bzl., Aceton, Essigester, Ä., Chlf., unl. in PAe., k. W. — *4-Isobutyrylaminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOCH(CH_3)_2$, lange Nadeln (aus verd. A.), F. 122—123° korr., l. in A., Bzl., Chlf., CS_2, Ä., Aceton, swl. in W., PAe.

II. Derivate der Benzoesäurereihe. *4-Benzoylaminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOC_6H_5$, entsteht bei Einw. der berechneten Menge C_6H_5COCl auf eine Lsg. des Aminoesters in Pyridin. Nadeln (aus Bzl.), F. 132—132,5° korr., l. in A., Bzl., Aceton, Chlf., Essigester, wl. in CS_2, swl. in Ä., Naphta, W. Analog wurden erhalten: *4-m-Nitrobenzoylaminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOC_6H_4NO_2$, nahezu farblose Säulen (aus Bzl.), F. 147° korr., und *4-p-Nitrobenzoylaminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOC_6H_4NO_2$, kleine, gelbliche Schuppen (aus A.), F. 202° korr., wl. in k. A., h. Amylacetat, h. Bzl., swl. in CS_2, Chlf., Naphta.

III. Derivate der Kohlensäure. *4-Urethanophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCO_2C_2H_5$, entsteht, wenn 3 g Chlorkohlensäureäthylester einer verd. alkoh. Lsg. von 4 g des Aminoesters und 2 g Soda zugesetzt werden und das Gemisch einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Lange Nadeln (aus W.), F. 122° korr., l. in A., Aceton, Essigester, CCl_4, Chlf., h. W., swl. in k. W., PAe. — *4-Phenyluraminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCONHC_6H_5$, wird erhalten, wenn eine Lsg. des Aminoesters in Bzl. mit überschüssigem Phenylisocyanat 2 Stdn. lang gelinde gekocht wird. Mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 138° korr., l. in A., Bzl., Ä., Aceton, Essigester, Chlf., swl. in CS_2, PAe.

IV. Derivate zweibasischer Säuren. *Äthoxalyl-4-aminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOCO_2C_2H_5$, entsteht aus dem Aminoester bei mehrstündigem Erhitzen mit wenig überschüssigem Oxalsäureester. Kleine Schuppen (aus A.), F. 121,5° korr., l. in A., Bzl., Aceton, Essigester, Ä., Chlf., CCl_4, swl. in Naphta. Das Äthoxalylderivat hinterbleibt als öliger Rückstand, wenn der bei der Rk. gebildete A. abdestilliert wird. Dieses Öl geht bei der Extraktion mit h. A. bis auf eine geringe Menge eines weißen Nd. in Lsg. Der in A. unl. Rückstand ist *Oxalyl-4-aminophtalsäuredimethylester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOCONHC_6H_3(CO_2CH_3)_2$, F. 239° korr., unl. oder swl. in A., Bzl., Ä., Chlf., Aceton, Essigester, CS_2, Nitrobzl., PAe., W. — *Phtalaminsäure des 4-Aminophtalsäuredimethylesters*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOC_6H_4CO_2H$, wird erhalten, wenn eine Lsg. des Aminoesters in Bzl. mit einer gesättigten Lsg. von Phtalsäureanhydrid in Bzl. gekocht wird, bis die Lsg. deutlich trübe wird. Mkr. Kristalle (aus A. + Bzl.), F. 166—167° korr., l. in A., Aceton, Amylacetat, wl. in sd. Bzl., swl. in W., Chlf., PAe. Ag-Salz, $C_{18}H_{14}O_7NAg$, sieht ähnlich wie AgCl aus. — Analog wie die Phtalaminsäure wird die *Succinaminsäure des 4-Aminophtalsäuredimethylesters*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2NHCOCH_2CH_2CO_2H$, gebildet.

Farblose Nadeln (aus W.), F. 173° korr. unter Abspaltung von W., l. in sd. W., A., Aceton, Essigester, wl. in h. Bzl., swl. in Ä., Chlf., CCl_4, Naphta. Ag-Salz, $C_{14}H_{14}O_7NAg$.

4-Aminophtalanil, $H_2NC_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_6H_5$, wird erhalten, wenn der Aminoester in Anilin gel. und die Lsg. kurze Zeit zum Sieden erhitzt wird. Lange, gelbliche Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 205,5° korr., l. in A., Essigester, Chlf., Bzl., wl. in h. W., k. Essigsäure, swl. in Aceton, Ä., CS_2, Naphta. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 617—24. Mai. [März.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

W. Borsche u. A. Fels, *Synthetische Versuche mit Acetonylbenzoylessigsäureäthylester*. Zum Vergleich mit dem kürzlich von den Vff. (S. 39) beschriebenen Phenacylacetessigsäureäthylester, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, haben sie den mit diesen isomeren *Acetonylbenzoylessigsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, aus Na-Benzoylessigester u. Jodaceton an Stelle des Chlorderivates dargestellt, welches COLEFAX (J. Chem. Soc. London **59**. 190) und SPANNAGEL (Dissertation, Göttingen 1903) bei ihren vergeblichen Darstellungsverss. des Esters angewandt haben. Aus dem Ester konnte durch Alkoholabspaltung keine mit dem aus Phenacylacetessigester entstehenden Lakton isomere Verb. $C_{12}H_{10}O_3$ gewonnen werden. — Aus einer Lsg. von 4,6 Na in 300 ccm A., 38,4 g Benzoylessigsäureäthylester u. 36,4 g Jodaceton wurde durch Fällen des Reaktionsprod. mit einer ziemlich konz. $CaCl_2$-Lsg. der *Acetonylbenzoylessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_4$, als nicht unzers. destillierbares, dunkelgefärbtes Öl gewonnen, das noch geringe Mengen einer J-haltigen Verb. enthielt. — Durch wiederholte Dest. bei 20 mm Druck wurden aus dem rohen Ester, der aus Na-Benzoylessigester u. Jodaceton in äth. Lsg. dargestellt war, der *Phenuvinsäureester*, $C_{14}H_{14}O_3$ (Kp_{20} 193—194°), u. aus diesem durch Verseifen die *Säure* $C_{12}H_{10}O_3$ (FITTIG, SCHLOESIER, LIEBIGS Ann. **250**. 220; COLEFAX, l. c.), erhalten. — Diese S. entstand auch bei Verseifen des bei der Dest. des rohen Esters unter gewöhnlichem Druck gebildeten und mit Na_2CO_3 gewaschenen Öles mittels 10%ig. KOH. — Von den beiden für die *Phenuvinsäure* aufgestellten *Konstitutionsformeln* I. (FITTIG, LIEBIGS Ann. **250**. 172) und II. (PAAL, Habilitationsschrift, Würzburg 1890) bevorzugen die Vff. die letztere. Es ist ihnen nämlich gelungen, aus dem Acetonylbenzoylessigester das *Phenyl-R-pentenon* (III.) darzustellen.

I. H_2C———$CH\cdot COOH$; $OC\cdot CH$: $C\cdot C_6H_5$

II. HC—$C\cdot COOH$; $CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$

III. H_2C———CH_2 ; $OC\cdot CH$: $C\cdot C_6H_5$

IV. HC—CH ; $CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$

V. HC———$C\cdot CO_2C_2H_5$; $CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$

Beim Vergleich dieser Verb. mit dem durch CO_2-Abspaltung aus der Phenuvinsäure entstehenden Verb. $C_{11}H_{10}O$, die nach FITTIG Phenyl-R-pentenon (III.), nach PAAL α-Methyl-α'-phenylfuran (IV.) sein müßte, ergab sich die völlige Verschiedenheit der auf beiden Wegen gewonnenen Prodd., die *Phenuvinsäure* ist als *α-Methyl-α'-phenylfuran-β'-carbonsäure* (II.) zu bezeichnen. — Beim Kochen von 10 g Acetonylbenzoylessigester mit 250 ccm 2%ig. NaOH bildete sich neben Benzoesäure und Lävulinsäure das *Phenyl-R-pentenon* (*Dehydrophenacylaceton*, PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2757) (III.); gelbliche Prismen aus Ä., F. 83—84°. Es wurde auf die angegebene Weise in besserer Ausbeute aus Phenacylacetessigester erhalten.

Das bei der B. des Phenylketopentens aus Acetonylbenzoylessigester als Zwischenprod. entstehende *Phenacylaceton* (*Acetophenonaceton*), $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, wurden bei 5-tägigem Stehen des Esters (10 g) mit 400 ccm 2%ig. alkoh. KOH und nachfolgender Extraktion des Rückstandes der alkoh. Lg. mit Ä. als braunes

Öl erhalten. Es gab in verd. alkoh. Lsg. mit salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid u. Na-Acetat das *Phenylacetondiphenylcarbaminsäurehydrazon*, $C_{25}H_{26}O_2N_6$. — Beim Erwärmen der Acetonylverb. mit alkoh. KOH entstand neben Harzen reichlich Benzoesäure. — Durch Kochen von Acetonylbenzoylessigester (10 g) mit 20 ccm HCl (D. 1,185) und 80 ccm W. und nachfolgende Dest. mit Wasserdampf wurde ein hellgelbes Öl gewonnen, das durch Destillation bei 13 mm Druck in eine kleinere, unterhalb 160° siedende Fraktion und in eine zwischen 160 und 180° siedende Hauptfraktion zerlegt wurde. In der letzteren wurden neben *Phenuvinsäureester*, der durch Überführung in die Säure identifiziert wurde, das *Phenyl-R-pentenon* nachgewiesen. — Aus der niedrig siedenden Fraktion wurde nach dem Behandeln mit 10%ig. KOH durch Ausschütteln mit Äther und Destillation des Ätherrückstandes mit Wasserdampf das *α-Methyl-α'-phenylfuran* (IV.) in Kristallen vom F. 42° isoliert.

Der aus der Acetonylverb. und NH_3 entstehende 2-Benzoyl-4-amino-Δ^3-pentensäureester und der aus diesem sich bildende α-Methyl-α'-phenylpyrrol-β'-carbonsäureester sollen noch ausführlich besprochen werden. — Beim Kochen von 7,5 g Anilin und 5 g Acetonylverb. in 50 ccm Eg. wurde der *α-Methyl-N,α'-diphenylpyrrol-β'-carbonsäureester* (V.) erhalten; glänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 133,5°. — Durch 5-stünd. Kochen des Esters mit 2%ig. alkoh. KOH wurde die *α-Methyl-N,α'-diphenylpyrrol-β'-carbonsäure*, $C_{18}H_{15}O_2N$, gewonnen; Blättchen aus h. A., schm. bei 267° unter Gasentw. und ging hierbei unter CO_2-Abspaltung in α-Methyl-N,α'-diphenylpyrrol über. — Der Acetonylbenzoylessigester gab in alkoh. Lsg. mit salzsaurem Semicarbazid und Na-Acetat ein Gemenge der in h. A. sll. *Verb.* $C_{14}H_{16}O_2N_2 \cdot CO \cdot NH_2$, die in Nädelchen vom F. 224—226° kristallisierte, und eines bei 255—260° schm., in h. A. wl. Körpers, der beim längeren Kochen mit A. in die niedriger schm. Verb. überging. — Aus der Acetonylverb. und Phenylhydrazin bildete sich in äth. Lsg. das normale *Dikondensationsprodukt* $C_{26}H_{26}O_2N_4$; Nädelchen aus absol. A.; schm. bei 139—140° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1922—29. 26/5. [15/5.] Göttingen. Allg. chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Frédéric Reverdin u. **Ernest Delétra**, *Über den Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 310—13. 5/4.; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 617—21. 15/6. — C. **1906**. I. 1164.) BLOCH.

Luigi Balbiano, *Einwirkung der wässerigen Merkuriacetatlösung auf Olefinverbindungen.* Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine zum Teil im Verein mit Mitarbeitern ausgeführten Unterss. (vergl. folg. Reff.). Die Verss. haben gezeigt, daſs die gesättigte wss. Merkuriacetatlsg. auf Verbb. mit der Propenylgruppe, C_3H_5, oxydierend wirkt unter Reduktion zu Merkuroacetat, bezw. Quecksilber und unter Addition von 2OH-Gruppen an die Äthylenbindung zu den betreffenden *Glykolen*, bezw. den entsprechenden *Aldehyden* (durch H_2O-Austritt). In dieser Weise reagieren *Anethol, Isosafrol, Methylisoeugenol, Isoapiol, Asaron* u. *Isomyristicin*; Anethol, $CH_3OC_6H_4CH:CHCH_3$, liefert z. B. den Glykol $CH_3OC_6H_4CHOHCHOHCH_3$. Die Allylverbindungen, wie *Methylchavikol, Safrol, Methyleugenol, Apiol* und *Myristicin* bilden dagegen Acetomerkuriadditionsprodukte, Methylchavikol, $CH_3OC_6H_4CH_2CH:CH_2$, z. B. die Verb. $CH_3OC_6H_4C_3H_5(OH)HgC_2H_3O_2$. Diese Additionsverbb. geben leicht die entsprechenden Chlorderivate; beide bilden bei der Zers. mit SS. oder der Reduktion mit Zn + NaOH oder Natriumamalgam die ursprünglichen KW-stoffe zurück, so daſs auf diesem Wege eine Isolierung der Allylverbb. $RCH_2CH:CH_2$ erfolgen kann. Bezüglich der weiteren Ausdehnung dieser Rk. auf die Unters. von *Terpenen* sei auf das Original

u. die folg. Reff. verwiesen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 237—51. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

L. Balbiano und **V. Paolini**, *Über die Analyse der Petroleumäther. I.* Dem Ref. nach Chem.-Ztg. **25**. 932; C. **1901**. II. 1182 ist noch nachzutragen, daſs das in dem amerikanischen Petroleum nachgewiesene *Hexylen*, C_6H_{12} = $(CH_3)_2C:CHCH_2CH_3$, noch durch seine Oxydationsprodd. *Aceton* u. *Propionaldehyd* identifiziert wurde. Der Aldehyd wurde noch in stark phosphorsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert, destilliert, das Destillat mit $Ba(OH)_2$ behandelt u. die sich abscheidenden Ba-Salze der entsprechenden Fettsäuren, insbesondere der Propionsäure, von ZAMBONINI kristallographisch charakterisiert. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 251—56. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

L. Balbiano und **A. Nardacci**, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Anethol. II.* Vergl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 65; C. **1902**. II. 844. Das *1-Oxymethyl-p-phenyl-1,2-propylenglykol*, $C_{10}H_{14}O_3$, kristallisiert in kleinen Nädelchen, ll. in w. W., l. in A. und Ä., wl. in k., l. in w. Chlf., wl. in k., sll. in sd. Bzl., bei 89° erweichend und bei 98° schm. Das neben diesem Glykol von den Vff. erhaltene gelbe Öl ist vielleicht identisch mit dem von VARENNE u. GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 591; C. **1905**. I. 1013) beschriebenen Glykol, Kp. 245—250°; es handelt sich wohl dabei um Stereoisomere. Das Mol.-Gew. des kristallisierten Glykols wurde kryoskopisch in Essigsäure zu 162—169, ber. 182 gefunden. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Anethol unter den von WAGNER, TIEMANN und anderen für das Safrol, Isosafrol etc. angegebenen Bedingungen *Anissäure* neben einer Spur einer weiſsen, vom Glykol verschiedenen *Verb.* u. unverändertem Anethol. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 257—63. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

U. Tonazzi und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Methylchavikol. III.* Dem Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363 ist noch hinzuzufügen: Die isomere *Cl-Verb.* $C_{10}H_{19}O_2HgCl$ bildet eine amorphe, gelbliche M., l. in W., wl. in A. und Ä., bei 55° erweichend, bei 91° scheinbar schm. Von den analog erhältlichen *Br-Verbb.* $CH_3OC_6H_3C_3H_5(OH)HgBr$ schm. die eine, kleine Prismen, l. in sd. W. und A., wl. in Ä. bei 70—71°; die andere war amorph. Bei der Reduktion der beiden Cl-Verbb. mit Zn und NaOH wurde nur *Methylchavikol* zurückgebildet. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 264—68. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

V. Paolini, **E. Luzzi** und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Safrol und Isosafrol. IV.* Dem Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363 ist hinzuzufügen: Die Mengen der bei der Einw. von Merkuriacetat auf Safrol entstehenden isomeren *Verbb.* $CH_2O_2C_6H_3C_3H_5(OH)HgC_2H_3O_2$, a) weiſse Kristallkrusten, unl. in W. und Ä., l. in w. A., und b) gelblicher Sirup, l. in A., fast unl. in Ä., wl. in einem Gemisch von 1 Vol. A. + 10—12 Vol. Ä., l. in w. W., swl. in k. W., schwanken je nach der Zeitdauer der Einw. Beide geben a) bei der Dest. mit H_3PO_4 und b) bei der Zers. mit H_2S *Safrol* zurück. — Die bereits (l. c.) erwähnten *Verbb.*, F. 89° und F. 158°, entsprachen der Zus. eines *Oxims*, $C_{10}H_{11}O_3N$, bezw. eines *Semicarbazons*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. Das Oxim bildete bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit verd. H_2SO_4 die bisher noch nicht völlig rein erhaltene *Verb.* $C_{10}H_{10}O_3$ zurück, die als Aldehyd erkannt wurde. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 268—75. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

F. Bernardini und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Methyl-*

eugenol und Methylisoeugenol. V. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363.) Nachzutragen ist: Die in einer Ausbeute von etwa 5% des angewandten Methylisoeugenols erhaltene *Verb.* $(CH_3O)_2 : C_6H_3C_3H_5(OH)_2$, aus A. glänzende Prismen, F. 120—121°, wl. in k., l. in w. W. u. A., liefert, in trocknem Bzl. suspendiert, bei 8-stdg. Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 140—145° die Carbaminsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2CH[OC(:O)NHC_6H_5]CH[OC(:O)NHC_6H_5]$, weifse Nädelchen, F. 166—168°, unl. in W., wl. in k., mehr l. in w. A. — Die isomere *Verb.* $(CH_3O)_2C_6H_2C_3H_5(OH)_2$, aus wss. A. glänzende Prismen, F. 87,5—88,5°, sll. in w. W., entsteht in einer Ausbeute von etwa 45% des angewandten Methylisoeugenols. Der Å.-Rückstand bei Behandlung von Methylisoeugenol mit Quecksilberacetat liefs sich nach Einw. von Zn + NaOH, durch Ausäthern und Behandlung des flüchtigeren Teiles des Destillats mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in ein *Semicarbazon*, $(CH_3O)_2C_6H_2C_3H_6N_3HCONH_2$, aus A. weifse, feine Nadeln, F. 176—177°, überführen. Dasselbe erwies sich identisch mit dem Semicarbazon, das aus dem durch Erhitzen des Glykols, F. 120°, mit Entwässerungsmitteln erhältlichen Aldehyd (vergl. folg. Reff.) gewonnen wurde. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 276—81. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

D. Cirelli und **L. Balbiano**, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Asaron. VI.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Konstitution des *Asarons* (vgl. GATTERMANN und EGGERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 289; C. **99**. I. 608) wird bestätigt durch sein Verhalten gegen Merkuriacetat, da sich daraus das Vorhandensein einer Propenylgruppe ergibt. — 50 g Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$, F. 61,5—62,5°, ergab in 80 ccm Bzl. mit 153 g Merkuriacetat in 612 ccm W. neben Merkuroacetat statt des erwarteten Glykols das Anhydrid desselben, das sich als der *Aldehyd*, $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_2CH_2CH_2CHO$ (vgl. folg. Reff.) erwies. Kristallaggregate, l. in A. u. Bzl., daraus schwer kristallisierbar, F. 47—48°, Kp_{15}. 184°. Gibt (1 g) in alkoh. Lsg. mit 9,2 ccm 2 n. KOH u. 1,54 g PILOTYscher S., $C_6H_5SO_2NHOH$, auf Zusatz von 4,8 ccm der KOH nach 24 Stunden die ANGELI-RIMINIsche Aldehydrk. (vergl. Gaz. chim. ital. **31**. II. 84; C. **1901**. II. 770) — Violettfärbung mit $FeCl_3$. Cu-Salz der entsprechenden *Hydroxamsäure*, $(CH_3O)_2C_6H_2C_2H_4C<\overset{NO}{O}>Cu$, grüner Nd., etwas l. in W. — *Semicarbazon* des Aldehyds, $(CH_3O)_2C_6H_2C_2H_4CHN_2HCONH_2$, glänzende Blättchen (aus A.), F. 157 bis 158°. Aus der Fraktion, Kp_{15}. 184—190°, wurde noch eine hellgelbe Fl., anscheinend ein Gemisch des Aldehyds, $C_{12}H_{16}O_4$, mit dem Glykol, $C_{12}H_{18}O_5$, abgeschieden. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 281—86. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Mammola, **V. Paolini** u. **L. Balbiano**, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Apiol und Isoapiol. VII.* Die in Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1363 gemachte Angabe, F. 157—158°, bezieht sich auf die entsprechende *Cl-Verb.* $C_{13}H_{15}O_5ClHg$, nicht auf die daselbst beschriebene *Verb.* $(CH_2O_2)(CH_3O)_2C_6HC_3H_5(OH)HgC_2H_3O_2$. Diese schmilzt bereits bei 114—115°. Das Cl-Derivat liefert mit Zn + NaOH *Apiol*. — Der bei der Oxydation des *Isoapiols* in der angegebenen Weise erhaltene Glykol, $C_{12}H_{18}O_6$, F. 120°, ist das *1-o-m-Dioxymethyl-p-m-oxymethylenphenyl-2-propandiol* und liefert (1 g) bei 4—5stdg. Erhitzen mit 1,8 g Benzoesäureanhydrid und 2,5 g trocknem Natriumbenzoat auf 140° ein *Dibenzoylprod.*, $C_{26}H_{24}O_8$, aus A. kleine weifse Nadeln, F. 149—150°. Das bereits erwähnte *Additionsprodukt*, $C_{12}H_{18}O_6HgC_2H_3O_2$, bei 4-tägiger Einw. einer 1,24 g Acetat enthaltenden Hg-Lsg. auf 0,5 g des Glykols in 50—60 ccm Bzl. darstellbar, bildet weifse Blättchen, F. 179 bis 180° unter Zers. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 286—91. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

L. Balbiano u. V. Paolini, *Bildung von Aldehyden durch Entwässerung von Glykolen, die bei der Oxydation der Propenylverbindungen entstehen. VIII.* Die bei der Oxydation von Anethol, Isosafrol und Methylisoeugenol erhältlichen *Glykole* (vgl. vorst. Reff.) ließen sich in entsprechende Anhydridverbb. überführen, die sich auf Grund der ANGELI-RIMINIschen Rk. gegen Sulfohydroxamsäure als Aldehyde erwiesen. Denselben kommt von den zwei möglichen Formeln $RC_6H_3CH_2CH_2CHO$ oder $R(C_6H_3)(CH_2)CHCHO$ die erstere zu, weil sie verschieden von den die letztere Konstitution besitzenden Aldehyden von BOUGAULT (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 483; C. **1902**. I. 1056) sind.

1-p-Oxymethylphenylen-3-propanal, $CH_3OC_6H_4CH_2CH_2CHO$. Bei etwa ½-stdg. Erhitzen von 4 g des Glykols aus Anetol mit 0,2—0,3 g $ZnCl_2$ im Glycerinbade auf 130—140°. (Ausbeute etwa 50% des Glykols.) Gelbliche (noch etwas glykolhaltige) Fl. von schwach aromatischem Geruch, Kp_{10}. 132—135°, unl. in W., l. in A. u. Ä. Gibt (0,5 g) in alkoh Lsg. mit einer k. gesättigten wss. Lsg. von 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat u. 0,3 g Kaliumacetat das *Semicarbazon*, $CH_3OC_6H_4CH_2CH_2CH:N_2HCONH_2$, aus A. glänzende Blättchen, F. 174°, unl. in W., l. in allen organischen Solvenzien. Das analog gewonnene, bisher unbekannte Semicarbazon des isomeren *2-p-Oxymethylphenylen-3-propanals*, $CH_3OC_6H_4CH(CH_3)CH:N_2HCONH_2$, von BOUGAULT bildet kleine, weiße Nadeln, F. 134°, unl. in W., l. in allen organischen Solvenzien. Auf Zusatz von 2,1 g der PILOTYschen Hydroxamsäure zu der mit 19 ccm 2 n. KOH alkal. gemachten alkoh. Lsg. des Aldehyds (2 g) erhält man nach Sättigung mit verd. HCl die charakteristische Violettfärbung mit $FeCl_3$. Nach Sättigen mit Essigsäure und Fällen mit k. gesättigter Kupferacetatlsg. gewinnt man das leicht zersetzliche Cu-Salz, $CH_3OC_6H_4C_3H_4{<}^{NO}_{O}{>}Cu$, amorpher, grüner Nd., fast unl. in W., etwas l. in w. A. Die alkoh. Lsg. gibt nach Zusatz von W. mit etwas $FeCl_3$ die charakteristische Violettfärbung. Bei der Oxydation mit frisch gefälltem Ag_2O bei Ggw. von NaOH liefert der Aldehyd unter starker Verharzung ganz geringe Mengen *Anissäure*, während der isomere Aldehyd die von BOUGAULT bereits beschriebene *p-Methoxyhydratropasäure* ergibt.

Aus dem *Glykol* des Isosafrols, $CH_2O_2C_6H_3CHOHCHOHCH_3$, wurde durch 1-stdg. Erhitzen mit ⅒ des Gewichtes an $ZnCl_2$ der entsprechende *Aldehyd*, $C_{10}H_{10}O_2$ = $CH_2O_2C_6H_3C_3H_4CHO$, gelbliche (noch etwas glykolhaltige) Fl., Kp_{22}. 145—150°, erhalten (Ausbeute etwa ⅛ des Glykols), der auch direkt aus dem Isosafrol (vergl. vorst. Ref. IV) entstehen kann. Derselbe gibt die ANGELI-RIMINIsche Aldehydrk., wobei das sehr leicht entzündliche Cu-Salz, $CH_2O_2C_6H_3C_3H_4{<}^{NO}_{O}{>}Cu$, abgeschieden wurde, liefert in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat ein *Oxim*, $C_{10}H_{10}O_2:NOH$, Nadeln, F. 89°, u. ein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{10}O_2:N_2HCONH_2$, weiße Nädelchen, F. 158° (vgl. vorst. Ref. IV) und gibt bei der Oxydation mit Ag_2O u. NaOH unter starker Verharzung minimale Mengen *Piperonylsäure*, F. 220—225°. — Der aus dem *Glykol* des Methylisoeugenols, F. 120—121°, durch 4-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 150—160° erhaltene *Aldehyd*, $C_{11}H_{14}O_3$, gelbliches Öl, Kp_6. 146—147°, l. in A. und Ä., unl. in W. u. PAe., Kp. 60—70°, gibt die ANGELI-RIMINIsche Rk. — Cu-Salz, $(CH_3O)_2C_6H_2C_3H_4{<}^{NO}_{O}{>}Cu$, grüner, flockiger Nd. — u. liefert bei der Oxydation mit Ag_2O und NaOH minimale Mengen *Veratrumsäure*, F. 178°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_3N_3$, kleine, weiße Nädelchen, F. 176—177°, identisch mit dem direkt aus dem Oxydationsprod. des Methylisoeugenols erhältlichen Derivat. — *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_3N$. B. Aus der methylalkoh. Lsg. des Aldehyds bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Na_2CO_3. Sirup, Kp_3. gegen 180°, der nach 3 Monaten sich in eine Kristallmasse verwandelt, die in alkoh. Lsg., mit

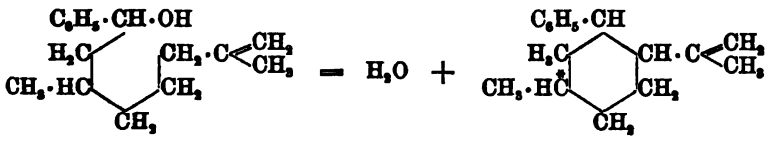
einem Kriställchen geimpft, bei 62,5—63° schm. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 291—301. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

August Klages und **R. Sautter**, *Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe.* (*III. Mitteilung.*) Auf Grund ihrer früheren Verss. über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 649; **38**. 2312; C. **1904**. I. 937; **1905**. II. 480), sowie gestützt auf die nachstehend referierten Resultate, ziehen Vff. die folgenden Schlüsse: 1. Bei *Benzolkohlenwasserstoffen* bewirkt die Einführung einer *Doppelbindung* in eine der Gruppen des asymm. Kohlenstoffatoms starke Zunahme des *Drehungsvermögens.* — 2. Der Einfluſs der Doppelbindung ist umso gröſser, je näher sich diese dem asymm. C-Atom befindet. — 3. Sind 2 Doppelbindungen in verschiedenen Gruppen des asymm. C-Atoms vorhanden, so addieren sich ihre Wirkungen. — 4. Der *Phenylrest* übt auf das Drehungsvermögen eine spezifische Wirkung aus, die etwa mit derjenigen einer Carboxylgruppe oder der Halogene zu vergleichen, aber jedenfalls kleiner ist, als die einer Doppelbindung allein. — Eine von SCHIMMEL & Co. bezogene Probe *Citronellal* zeigte, nachdem sie über die Bisulfitverb. gereinigt und sorgfältig fraktioniert war, die folgenden Konstanten: D^{15}_4. 0,8580; n_D^{15} = 1,4488; $[\alpha]_D$ = +13,09°; Mol.-Refrakt. +48,18°. — Der Aldehyd wurde unter Kühlung zu einer äth. *Phenylmagnesiumbromidlsg.* hinzugefügt, nach beendigter Umsetzung noch 15 Min. erwärmt u. dann mit Eis + Essigsäure zers. Aus 31 g Citronellal wurden so 25 g *Dimetho-(1³,1⁷)-okten-(1⁷)-xylolbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$, gewonnen; farbloses, nur schwach riechendes Öl; $Kp_{9,5}$. 174°; $D^{15,5}_4$. 0,9469; $n_D^{15,5}$ = 1,5137; $[\alpha]_D^{15,5}$ = —1,56°; Mol.-Refrakt. —73,80°. — Zers. man das Rk.-Gemisch mit Eis unter Ausschluſs von SS., so erhält man Carbinole mit gröſserem Drehungswinkel. — Nach 24-stdg. Einw. von HCl-Gas auf die äth. Lsg. des ungesättigten Alkohols war das *Dimetho-(1³,1⁷)-chlor-(1¹)-oktenyl-(1⁷)-benzolhydrochlorid* (I.) entstanden; $[\alpha]_D^{11,5}$ = —9,06°; $n_D^{11,5}$ = 1,5168. — Bei 5-stdg. Erhitzen

I. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underbrace{C(CH_3) : CH_2}_{HCl}$

mit dem gleichen Gewicht Pyridin spaltete dasselbe 2 Mol. HCl ab u. lieferte ein *aktives Dekadiënylbenzol* (II.), das als *Dimetho-(1³,1⁷)-oktadiën-(1¹,1⁷)-ylbenzol* zu bezeichnen ist; farb- u. geruchloses, stark lichtbrechendes Öl; $Kp_{9,5}$. 152°; D^{17}_4. 0,8947; n_D^{17} = 1,5276; $[\alpha]_D^{17}$ = —65,11°; Mol.-Refrakt. —73,69°. — Addiert Brom, wird aber gleichzeitig partiell substituiert, so daſs die Zus. des öligen *Tetrabromids* nur annähernd der Formel $C_{16}H_{22}Br_4$ entsprach. — Durch Erhitzen des Dimethooktenylolbenzols mit Oxalsäure wurde ein Isomeres des Dekadiënylbenzols gewonnen, das ein Derivat des Limonens und wie folgt entstanden sein dürfte:

II. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overset{*}{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH_2$ (CH₃ und CH₃)

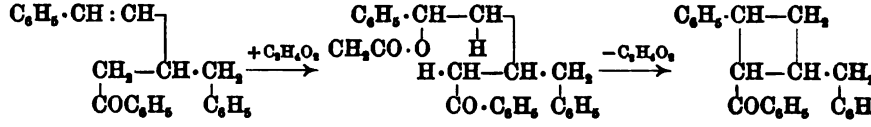


Dimethooktenylolbenzol. *1-Methyl-3-phenyl-4-isopropenylcyklohexan.*

Öl; Kp_{16}. 139—140°; $D^{15,7}_4$. 0,9462; $n_D^{15,7}$ = 1,5802; $[\alpha]_D$ = +17°; Mol.-Refrakt. +69,87°. — Der KW-stoff II. gehört zu den $\Delta^{1,7}$-Styrolenen (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2301; C. **1904**. II. 214); demgemäſs läſst sich die Doppelbindung

in Δ^2 mit Na + A. reduzieren; das so entstehende *Dekenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$ = *Dimetho-(1²,1⁷)-okten-(1⁷)-ylbenzol* ist ebenfalls optisch-aktiv. Öl; $Kp_{9,5}$. 145—146°; $D^{11,5}_4$. 0,8844; n_D = 1,5029; $[\alpha]_D$ = —7,26°; Mol.-Refrakt. —72,26°. — Die Reduktion auch der letzten Doppelbindung gelang durch Erhitzen des Styrolderivats mit HJ + P auf 160°; das *aktive Dekylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, ist eine leicht bewegliche Fl.; $Kp_{9,5}$. 140°; Kp_{760}. 275°; $D^{10,5}_4$. 0,8789; n_D = 1,4960; $[\alpha]_D^{10,5}$ = —1,82°; Mol.-Refrakt. —72,54; gegen $KMnO_4$ und Brom in CS_2 beständig; wird von 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 in eine wasserl. *Sulfosäure* verwandelt, deren Na-Salz durch NaCl als voluminöser Nd. gefällt wird. — Die stufenweise Reduktion des Dekadiënylbenzols hat als bemerkenswertes Resultat ergeben, daſs die Rotation bei Aufhebung der dem Benzolkern benachbarten Doppelbindung um 47,85°, bei Aufhebung der räumlich weit entfernten Doppelbindung in Δ^7 aber nur um 5,44° sinkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1938—42. 26/5. [16/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

H. Bauer u. **E. Breit**, *Über die Einwirkung von 50-prozentiger Eisessigschwefelsäure auf β-Benzyl-β-styrylpropiophenon und seine Derivate.* Bei der Umsetzung von *Cinnamylenacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit Benzyl- u. Äthylmagnesiumhaloiden glaubte Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 688; C. **1905**. I. 724) das Triphenyl-, bezw. Diphenylmethylhexadiënol erhalten zu haben; KOHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1203; C. **1905**. I. 1239) wies jedoch nach, daſs in diesem Falle nicht die CO-Gruppe, sondern die letzterer benachbarte Äthylenbindung mit dem Alkylmagnesiumsalz reagiert hatte, u. *β-Benzyl-*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, bezw. *β-Äthyl-β-styrylpropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entstanden waren. Vf. erkennt diese Auffassung als zutreffend an und bemerkt, daſs nunmehr eine einfache Erklärung dafür gefunden sei, weshalb die von ihm für sekundäre Alkohole gehaltenen Körper auf keine Weise zur Wasserabspaltung zu bringen waren. Bei diesen vergeblichen Vers. hatte er durch Erwärmen des β-Benzyl-β-styrylpropiophenons mit Eg. + H_2SO_4 eine Substanz gewonnen, die er jetzt als ein Isomeres des Ausgangsmateriales erkannte. Die beiden Verbb. $C_{24}H_{22}O$ unterscheiden sich sehr charakteristisch durch ihr Verhalten gegen $KMnO_4$ in Aceton: hierbei wird das Propiophenonderivat leicht zu Benzoesäure und Benzylbenzoylpropionsäure oxydiert, während das neue Isomere unverändert bleibt. Letzteres enthält demnach keine Äthylenbindung; dagegen ist in ihm mittels $NH_2 \cdot OH$ eine CO-Gruppe nachweisbar. — Wurde mit $KMnO_4$ bei 100° oxydiert, so trat im wesentlichen Verbrennung zu CO_2 ein; gleichzeitig entstanden aber auch kleine Mengen Benzoesäure. Schmelzendes KOH griff das Umlagerungsprod. bei 200° kaum an und zerstörte es oberhalb 300° völlig unter B. von Benzoesäure und *Benzol;* lieſs man die Temperatur 300° nicht übersteigen, so waren in der Schmelze, neben Benzoesäure, sehr geringe Quantitäten einer S. $C_{17}H_{16}O_2$ nachweisbar. — Die groſse Widerstandsfähigkeit der isomeren Verb. $C_{24}H_{22}O$ gegen $KMnO_4$ und KOH, ferner die Beobachtung, daſs Brom substituierend wirkt, machen es wahrscheinlich, daſs bei der Umlagerung ein *Cyklobutanderivat* entstanden ist, wobei dann eine primäre Anlagerung von Essigsäure in 1,2-Stellung und eine Wiederabspaltung dieser S. in 1,4-Stellung anzunehmen wären:



Die Säure $C_{17}H_{16}O_2$ sollte dann α-Benzyl-γ-phenylbuttersäure sein:

Auch beim β-Benzyl-β-styryl-p-brompropiophenon und -p-äthoxypropiophenon ließ sich die gleiche Isomerisation durchführen.

Erwärmt man das *β-Benzyl-β-styrylpropiophenon* 1 Stunde mit der 40-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Eg. und konz. H_2SO_4, so erhält man beim Eingießen in W. durch Umlagerung entstandenes *1-Phenyl-2-benzoyl-3-benzylcyklobutan;* Blättchen aus A.; F. 117°; l. in A., Ä., Aceton, unlöslich in W. — *Oxim*, $C_{24}H_{23}ON$. Kristalle aus A.; F. 166°; wl. in A., Ä., Lg.; unl. in W. — Bei der Einw. von Brom auf eine CCl_4-Lsg. des Tetramethylenderivates bildet sich unter HBr-Entw. eine *Verbindung* $C_{24}H_{21}OBr$; Nadeln aus A.; F. 161,5°; mäßig l. in A., Ä., Lg., ll. in Aceton, unl. in W. — Als die isomere Verb. $C_{24}H_{22}O$ mit der doppelten Menge festen Ätzkalis 2—3 Stunden auf annähernd 300° erhitzt, die Schmelze in W. gel. und Dampf eingeleitet wurde, ging *Benzoesäure* über, während kleine Mengen von *γ-Phenyl-α-benzoylbuttersäure* zurückblieben; Nadeln aus verd. A.; F. 169,5°—170°; wl. in Ä., leichter in A.; fast unl. in W.; das Ba-Salz ist in W. ebenfalls swl. — *p-Methoxyacetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, kondensiert sich mit Zimtaldehyd in alkoh.-alkal. Lsg. zum *Cinnamylen-p-methoxyacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; hellgelbe Nadeln; F. 95,5—96,5°; ll. in A., Ä., Aceton; färbt sich mit konz. H_2SO_4 kirschrot. — *Oxim*, $C_{18}H_{17}O_2N$. Blättchen aus A.; F. 131,5°; mäßig l. in Ä., Lg., leichter in A. — Das Methoxyderivat reagiert mit Benzylmagnesiumchlorid nicht so glatt wie das Cinnamylenacetophenon, da sich leicht schmierige Nebenprodd. bilden; das entstehende *β-Benzyl-β-styryl-p-methoxypropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, kristallisiert aus A. in Nadeln; F. 82,5°; sll. in Ä., schwerer in A.; wl. in Lg., unl. in W. — Das bei der Umlagerung mit Eg. + H_2SO_4 in quantitativer Ausbeute erhältliche Prod. $C_{25}H_{24}O_2$ dürfte *1-Phenyl-2-p-anisoyl-3-benzylcyklobutan* sein; in A. und Aceton ll. Nadeln vom F. 125°. — Mit *p-Bromacetophenon* kondensierte sich der Zimtaldehyd in 10%ig. NaOH zum *Cinnamylen-p-bromacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$; hellgelbe, verfilzte Nadeln aus Aceton; F. 149,5°; ll. in Aceton, zl. in A. und Ä. — *Oxim*, $C_{17}H_{14}ONBr$. Blättchen aus A.; F. 184,5—185,5°. — Die Vereinigung der Bromverb. mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ bietet dieselben Schwierigkeiten dar wie bei dem Methoxyderivat; nur bei Anwendung völlig reiner Ausgangsmaterialien ist die Ausbeute an *β-Benzyl-β-styryl-p-brompropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$, eine befriedigende. Kristalle aus A.; F. 114°; ll. in A., Ä., schwerer in PAe., unl. in W. — Das bei der Umlagerung mit Eg. + H_2SO_4 entstehende Prod. $C_{24}H_{21}OBr$ scheint *1-Phenyl-2-p-brombenzoyl-3-benzylcyklobutan* zu sein; in A. u. Ä. mäßig l. Blättchen; F. 112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1916 bis 1921. 26/5. [14/5.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. Kgl. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

L. Bouveault u. F. Chereau, *Über das α-Chlorcyklohexanon und seine Derivate.* Zur Darst. von α-Chlorcyklohexanon geht man am besten vom Cyklohexanol aus und chloriert dasselbe in Ggw. von W. und $CaCO_3$. Farbl. Fl., Kp_{10}. 82—83°, erstarrt in der Kälte zu prächtigen Kristallen vom F. 23°, geht unter dem Einfluß von verd. Alkalien oder sd. konz. K_2CO_3-Lsg. in *α-Oxycyklohexanon* (*Adipoin*), $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH$, über. Dieses α-Oxycyklohexanon bildet sehr schöne, weiße Kristalle, F. 113°, beginnt im Vakuum bei 25°, unter n. Druck bei 100° zu sublimieren, ist flüchtig mit Wasserdampf, wl. in sd. W., ll. in h. A., weniger in k. A., unl. in Ä., Bzl., PAe.; *Semicarbazon*, weiße Kristalle, F. 165°. Durch $KMnO_4$ wird das Oxycyklohexanon zu Adipinsäure, durch HNO_3 zu einem Gemisch von

Oxalsäure u. Bernsteinsäure oxydiert. Aus den Organomagnesiumverbb. des Chlorcyklohexanons lassen sich die α-Homologen des Cyklohexanons mit Leichtigkeit gewinnen. *α-Methylcyklohexanon*, Kp_{10}. 160°; *Semicarbazon*, F. 195°. *α-Äthylcyklohexanon*, Kp_{10}. 65°; *Semicarbazon*, F. 157°. *α-Isopropylcyklohexanon*, Kp_{10}. 80°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1086—87. [14/5.*].) DÜSTERBEHN.

V. Paolini, G. Vespignani u. L. Balbiano, *Einwirkung von Merkuriacetat auf Pinen und Kampfen. IX.* Den früheren Angaben (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 65; Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2994; **36**. 3575; C. **1902**. II. 843. 1048; **1903**. II. 1362) ist nachzutragen: I. l-Pinen. Das Mol.-Gew. des *Δ^{6}-(6)-Oxymenthen-2-ons* wurde in Bzl. kryoskopisch zu 174 bestimmt, ber. für $C_{10}H_{16}O_2$ 168. — *Oxim*, $C_{10}H_{16}O:NOH$, F. 138,5°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_2N_3$, F. 175—176°. — *Phenylisocyanatadditionsprod.*, $C_{10}H_{16}O_2CONHC_6H_5$, F. 125°. — Die l. c. angegebene Formel für die *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4$ mufs

$$\begin{array}{l} CO_2HCH_2\overset{}{C}HCH_2CH \\ \quad\quad (CH_3)_2C\text{———}O \end{array}$$

heifsen. Das Ba-Salz der *Diaterpenylsäure*, $C_8H_{12}O_5Ba, 2H_2O$, kristallisiert in glänzenden Prismen, die bei 160—170° wasserfrei sind. — II. d-Pinen. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1362. — III. Kampfen. Die l. c. erwähnte *Verb.* $C_{10}H_{16}O(HgC_2H_3O_2)_2$, kristallisiert in weifsen, glänzenden Blättchen, F. 188—189°, fast unl. in W. und A. Die entsprechende Cl-Verb., $C_{10}H_{16}O(HgCl)_2$, ist ein weifses, mikrokristallin. Pulver, das gegen 150° teigig wird, aber noch nicht bei 230° geschmolzen ist. Liefert bei der Reduktion mit Zn + NaOH oder Natriumamalgam *Kampfen* zurück. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 301—10. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Heinrich Walbaum, *Das natürliche Moschusaroma.* Die Resultate dieser Abhandlung sind bereits im Bericht von SCHIMMEL & Co. **1906**. S. 98; C. **1906**. I. 1498 veröffentlicht. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 488—93. 19/5. [April.] Miltitz.) BLOCH.

L. Van Itallie und **C. H. Nieuwland**, *Über den surinamensischen Copaivabalsam.* (Kurzes Ref. nach Pharmaceutisch Weekblad s. C. **1906**. I. 1893.) Nachzutragen ist folgendes. Wird die Lsg. eines Tropfens Balsam in 1 ccm Essigsäureanhydrid mit einem kleinen Tropfen H_2SO_4 versetzt, so färbt sich die M. blau. Das Gleiche ist der Fall beim *Bahia-Copaivabalsam*, D. 0,9603, SZ. 57,90, VZ. 67,40, Gehalt an äth. Öl 61,93%, während *Para-Copaivabalsam* unter den gleichen Bedingungen dunkel blaugrün, später dunkel blauviolett, *Angostura-Copaivabalsam* dunkel violett gefärbt wird. (Arch. der Pharm. **244**. 161—64. 25/5. Utrecht. Chem.-pharm. Lab. d. Reichs-Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

Felix Kaufler, *Zur Kinetik der Folgereaktionen.* Es sollten die *Verseifungsgeschwindigkeiten von Naphtalindinitrilen* bestimmt werden. Die Rk. verläuft in 2 Stufen, indem zunächst die eine Nitrilgruppe, dann die andere zur Carboxylgruppe verseift wird, und jede dieser Stufen ist als Einzelrk. mit bestimmter Geschwindigkeitskonstante zu betrachten. Im allgemeinen lassen sich die Differentialgleichungen für die Geschwindigkeiten solcher Folgerkk. nicht integrieren. Wie eingehend mathematisch abgeleitet wird, ist das wohl der Fall, u. es läfst sich der Reaktionsverlauf als Funktion der 2 Geschwindigkeitskonstanten u. der Zeit darstellen, wenn jede der obigen Stufen sich wie eine monomolekulare Rk. verhält, d. h. der Überschufs des verseifenden Kalis so grofs ist, dafs dessen Konzentration als konstant betrachtet werden kann. Es wird gezeigt, wie die Gleichungen in solchen Fällen aufzulösen sind.

2-7-Dicyannaphtalin wurde in amylalkoh. Lsg. verseift u. die Geschwindigkeit durch Best. des abgespaltenen NH_3 gemessen. 2 Verss. bei 126° ergaben k_1 1,007, k_2 0,161, daher k_1/k_2 6,25, und k_1 0,8235, k_2 0,1449, daher k_1k_2 5,7 in genügender Übereinstimmung. Es zeigt sich also, daſs bei dieser Verseifung die erste Stufe der Rk. viel rascher verläuft als die zweite. (Z. f. physik. Ch. **55**. 502—10. 18/5. Zürich. Chem. Lab. des Polytechnikums.) BRILL.

H. Weiſs, *Pharmakognostische und phytochemische Untersuchung der Rinde und der Früchte von Aegiceras majus G. mit besonderer Berücksichtigung des Saponins.* Durch Chlf. lieſs sich der Rinde eine dunkle harz- oder kautschukartige M. entziehen, die nach Entfernung des Chlorophylls in einen in absol. A. l. und einen unl. Teil zerlegt werden konnte. Aus der h. alkoh. Lsg. fiel beim Erkalten eine gelbe voluminöse *Verb.* aus, die durch Umkristallisieren aus Chlf., in dem sie zum Teil swl. war, weiter gereinigt wurde. Weiſse, mkr. Nadeln von der Zus. $C_{32}H_{54}O_2$, F. 83—84°, l. in k. Chlf., w. Bzl., absol. A., Eg. und CS_2, unl. in sd. Ä., PAe., Aceton, W. und wss. Alkalien, lieſs sich nicht acetylieren, gab keine Phytosterinrkk. — Die durch Chlf. von den kautschukartigen Stoffen befreite Rinde gab an verd. A. in einer Menge von 0,94—1% ein einheitliches, neutrales *Saponin* ab, dessen Reinigung durch die Magnesiamethode von GREENE nur unvollkommen gelang. Dieses Saponin wird von neutraler Bleiacetatlsg. nicht, von gesättigtem Barytwasser nur unvollständig, von Bleiessig dagegen vollständig gefällt; es ist ll. in W., verd. A. und Holzgeist, schwerer in absol. A., swl. in Aceton und Amylalkohol, unl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl. u. CS_2. Konz. H_2SO_4 wird durch das Saponin erst gelbrot, dann kirschrot und schlieſslich violett gefärbt. Da die Elementaranalyse zu niedrige C-Werte lieferte, wurde das Saponin zur weiteren Reinigung mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat acetyliert. Das *Acetylsaponin*, ein fast weiſses, amorphes, in Ä., Essigester und A. ll. Pulver, besaſs laut Analyse u. Molekulargewichtsbest. die Formel $C_{102}H_{144}O_{48}$ und enthielt 18 Acetylgruppen. Hieraus berechnet sich für das zu Grunde liegende Saponin die Formel $C_{66}H_{90}O_{12}(OH)_{18}$, entsprechend einer einfachen Molekularformel von $C_{33}H_{50}O_4(OH)_9$. Durch sd. 2%ig. H_2SO_4 wird das Saponin in Sapogenin und Zucker gespalten; in letzterem lieſs sich Galaktose und eine Pentose nachweisen.

Während die Fruchtschale frei von Saponin ist, fand sich in den Samen ein in Bezug auf seine Zus. und seine chemischen Eigenschaften mit dem Rindensaponin anscheinend identisches Saponin vor. In der physiologischen Wirkung zeigten die beiden Saponine den Unterss. von KOBERT zufolge einige Unterschiede. Das in physiologischer Kochsalzlsg. swl. Samensaponin wirkte auf die roten Blutkörperchen zehnmal stärker lösend ein, als das ll. Rindensaponin. (Arch. der Pharm. **244**. 221—33. 25/5. Straſsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

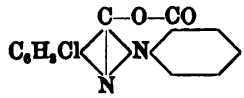
G. Oddo und **A. Colombano**, *Über die Produkte, die man aus Solanum sodomaeum Linn. extrahiert.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 310—13. — C. **1905**. II. 1182.) ROTH-Cöthen.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Azokörper. Überführung der o-carboxylierten Azokörper in o-Oxyindazylderivate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1425; C. **1904**. II. 229.) Während die p-substituierten Azosäuren unter dem Einfluſs von PCl_5 in Säurechloride übergehen, liefern die o-substituierten Isomeren im aromatischen Kern chlorierte o-Oxyindazylderivate:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot COOH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_3Cl\langle\begin{matrix}N\\|\\C\cdot OH\end{matrix}\rangle N\cdot C_6H_5$$

In Ggw. von überschüssigem PCl_5 wird die OH-Gruppe, teilweise wenigstens, durch Cl ersetzt; diese Substitution bleibt aus, wenn man an Stelle von PCl_5 Thionylchlorid verwendet. Beide Rkk. vollziehen sich quantitativ bereits unterhalb 0°. Diese Indazylderivate werden durch Chromsäure oder verd. sd. HNO_3 quantitativ zu chlorierten Azobenzoesäuren oxydiert; sie sind l. in kons. SS. und Alkalien und bilden bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die alkal. Lsgg. Benzoylderivate.

Daſs die OH-Gruppe sich am Indazylkohlenstoff befindet, geht aus dem Verhalten der o-Azobenzoesäure gegen PCl_5 hervor. Hierbei entsteht ein Indazylchlorid, welches durch W. in ein Chloroxyindazylbenzoesäurelakton von nebenstehender Konstitution verwandelt wird. Die Stellung des Chloratoms im aromatischen Kern bedarf noch der Aufklärung; es bilden sich nämlich in allen Fällen mindestens zwei Isomere von gleichen chemischen Eigenschaften u. nahezu der gleichen Löslichkeit, so daſs immer nur ein Isomeres bis jetzt in reiner Form erhalten werden konnte.



Chloroxy-3-phenylindazol, weiſse Blättchen, F. 265°, l. in sd. Eg., fast unl. in Bzl. und Chlf., bildet bei der Oxydation eine *Chlorbenzolazobenzoesäure* vom F. 124 bis 125°. — *Chloroxy-3-indazylbenzoesäurelakton*, Nadeln, F. 241°, sd. im Vakuum unzers., l. in Bzl., wird durch h., konz. HNO_3 zu einer *Chlordinitrobenzolazobenzoesäure* vom F. 225° oxydiert. — *p-Benzolazobenzoesäureamid*, F. 224°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1153—55. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Heinrich Schulze, *Über das Akonitin und das Akonin aus Aconitum Napellus.* (Kurze Reff. nach Apoth.-*Ztg.* s. C. **1904**. II. 1238; **1905**. I. 1709). Nachzutragen ist folgendes. Die von A. u. K. SCHWANTKE ausgeführte kristallographische Unters. des teils vom Vf. selbst aus Aconitum Napellus dargestellten, teils von E. MERCK, Darmstadt, bezogenen *Akonitins* lieferte Werte — a : b : c = 0,54492 : 1 : 0,38917 —, die mit denen, welche A. E. TUTTON bei der Messung der Akonitinkristalle DUNSTANS gefunden hatte, völlig übereinstimmen. Das von DUNSTAN aus englischer Akonitwurzel dargestellte Akonitin ist demnach nicht nur chemisch, sondern auch kristallographisch mit dem deutschen, kristallisierten Akonitin identisch. — *Akoninhydrobromid*, $C_{35}H_{41}O_9N \cdot HBr \cdot 1{,}5H_2O$, bezw. $C_{35}H_{39}O_9N \cdot HBr \cdot 1{,}5H_2O$, F. unscharf gegen 225° unter Aufschäumen. — *Akoninaurichlorid*, gelber, amorpher Nd., ll. in A. u. Aceton, swl. in W. — *Tetraacetylakoninaurichlorid*, hellgelber, amorpher Nd., ll. in A. und Aceton, swl. in W. Das korrespondierende, ebenfalls amorphe Platindoppelsalz ist in W. zll. — Pt-Salz des *Triacetyakonitins*, fleischfarbener, amorpher Nd., ll. in A. u. Aceton, zl. in W., verliert bereits im Vakuum über H_2SO_4 Salzsäure.

Die Einw. von Chloracetylchlorid auf Akoninchlorhydrat führte zu einem amorphen, leicht zers. Körper, der nicht analysierbar war. — Das durch Einw. von Acetylchlorid auf Pikrakonitinhydrobromid bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *Tetraacetylpikrakonitin*, $C_{40}H_{53}O_{14}N$, bezw. $C_{40}H_{51}O_{14}N$, F. 207—208°, ist nicht isomer, sondern identisch mit *Triacetylakonitin*; das Au-Salz ist ein amorpher, kanariengelber Körper, das von DUNSTAN beschriebene farblose Aurichlorderivat vom F. 225° konnte nicht erhalten werden. — Bei der Einw. von Brom auf Akonin wird nur ein Perbromid gebildet; eine Substitution durch das Halogen oder eine Addition desselben tritt nicht ein.

Beim Erhitzen mit Methylalkohol im Rohr auf 120—130° geht das Akonitin unter Abspaltung von Essigsäure und Ersatz derselben durch einen Methoxylrest in *Methylpikrakonitin*, $C_{33}H_{47}O_{10}N$, bezw. $C_{33}H_{45}O_{10}N$ über. Farblose, rechtwinklige, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Täfelchen aus Ä. + PAe., derbe, stark glänzende Prismen aus Holzgeist + W., F. 210—211°, l. in A., Ä., Holzgeist, Chlf.,

Essigester u. Bzl., unl. in PAe. u. W., $C_{33}H_{47}O_{10}N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, bezw. $C_{33}H_{45}O_{10}N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, derbe, rechtwinklige Täfelchen, die im Vakuum bei 100° wasserfrei werden und dann unter Zers. bei 190° unscharf schmelzen; schmeckt sehr bitter. $C_{33}H_{47}O_{10}N \cdot HBr \cdot 3H_2O$, bezw. $C_{33}H_{45}O_{10}N \cdot HBr \cdot 3H_2O$, derbe, rechtwinklige, mit dem Chlorhydrat isomorphe Täfelchen, F. des wasserfreien Salzes 188—189° unscharf unter Zers. Das Au-Salz ist ein in A. u. Aceton ll., in W. swl. hellgelbes, amorphes Pulver. Das Pt-Salz ist in W. sll. Durch 20-stdg. Erhitzen in schwach essigsaurer Lsg. auf 6—7 Atm. wird das Methylpikrakonitin in Benzoesäure, Methylalkohol u. Akonin gespalten. — *Äthylpikrakonitin*, $C_{34}H_{49}O_{10}N$, bezw. $C_{34}H_{47}O_{10}N$, dargestellt wie die korrespondierende Methylverb., derbe, farblose, stark glänzende Kristallchen aus Holzgeist, F. 188°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, unl. in PAe. und W. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf Akonin bildet sich kein Aminoxyd.

Bei der Oxydation des Akonins mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entstand neben reichlichen Mengen von Acetaldehyd u. etwas Oxalsäure als Hauptprod. ein amorpher Körper, welcher noch Alkaloidrkk. gab. Auch bei der Oxydation mit Chromsäure trat, allerdings in weit geringerem Maße, Acetaldehyd auf; ferner entstand hier Methylamin u. ein Gemisch mehrerer Substanzen, dem zum geringen Teil basische, zum größeren Teile gleichzeitig basische und saure Eigenschaften zuzukommen scheinen. Aus dem letzteren, übrigens nicht einheitlichen Anteil konnte bisher eine kristallinische Verb. nicht abgeschieden werden, während sich aus dem basischen Anteil ein kristallinisches Chlorhydrat, $C_{24}H_{37}O_8N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, bezw. $C_{24}H_{35}O_8N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, vom F. 213°, ll. in W., swl. in absol. A., bildet ein ll. Au-Salz, isolieren ließ. Die diesem Chlorhydrat zu Grunde liegende Base bezeichnet Vf. vorläufig als *Oxydationsprod. Ia*. Die B. dieses Prod. erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$C_{25}H_{41}O_9N + 2O_2 = CO_2 + 3H_2O + C_{24}H_{35}O_8N.$$

Aus den Mutterlaugen des Chlorhydrats vom F. 213° kristallisierte ein von diesem verschiedenes Chlorhydrat in geringer Menge aus, das bisher noch nicht näher untersucht werden konnte. Das Oxydationsprodd. Ia enthält noch 3 Methoxylgruppen u. die Methylimidgruppe des Akonins und ist im Gegensatz zum Akonin gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. nicht beständig. — Die vorliegende Abhandlung enthält eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. (Arch. der Pharm. **244**. 136—59. 3/5. 165—96. 25/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Pierre Breteau, *Über ein altes, verändertes Cocainchlorhydrat*. Ein aus dem Jahre 1891 stammendes Cocainchlorhydrat gab an sd. Ä. Benzoesäuremethylester u. Benzoesäure ab und hinterließ bei der darauffolgenden Behandlung mit sd. Chlf. Ecgoninchlorhydrat. Vf. führt diese Zers. auf die Wrkg. einer Spur W. zurück, die von der früher üblichen Blättchenform des Cocainchlorhydrats energisch zurückgehalten werden konnte. Gegenwärtig besteht das offizinelle, wasserfreie Cocainchlorhydrat nicht mehr aus Blättchen und ist tatsächlich wasserfrei. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 474—76. 16/5. [2/5.*].)

DÜSTERBEHN.

B. Mulert, *Über β-Äthylcinchoninsäure und α-Oxy-β-äthylcinchoninsäure*. Im Anschluß an die Vers. HÜBNERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 982; C. **1906**. I. 1356) über die β-Phenylcinchoninsäure hat Vf. das Verhalten der in der Überschrift genannten SS. näher untersucht. — Ganz ebenso wie dies nach ORNSTEIN (Dissertation, Berlin 1904) bei der β-Methyl- und α-Oxy-β-methylcinchoninsäure der Fall ist, konnte er auch bei den entsprechenden Äthylderivaten eine große Beständigkeit der Ester u. Amide gegen verseifende Mittel feststellen; es handelt sich hierbei um sterische Behinderung im Sinne der V. MEYERschen Theorie, da die Orthostellungen neben der Carboxylgruppe einerseits durch den Benzolkern des Chinolin-

ringes, andererseits durch das Alkyl besetzt sind. Da aber die SS. dieser Reihe gleichzeitig basischen, die Oxyverbb. daneben noch Phenolcharakter besitzen, konnte die Resistenz gegen verseifende Agenzien auch durch die spezifischen Eigenschaften des Cinchonin- u. Oxycinchoninsäurekomplexes bedingt sein; dies trifft jedoch nicht zu, weil die Verseifungen durch sd. 12%ig. KOH oder 20%ig. HCl leicht bewerkstelligt werden konnten.

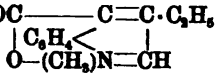
Wird eine eisgekühlte, methylalkoh. Lsg. der *α-Oxycinchoninsäure* (I.) mit HCl-Gas gesättigt, so scheidet sich auf Zusatz von W. der *Methylester*, $C_{11}H_9O_3N$, ab; Kristalle aus verd. A.; F. 245°. — Schon beim Behandeln des Esters mit k., wss. NH_3 lassen sich 55—60% des *Amides*, $C_{10}H_8O_2N_2$, gewinnen; Kristalle aus Eg. +

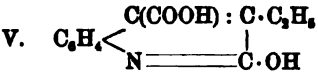
I. $C_6H_4<^{N=C\cdot OH}_{C(COOH):CH}$ II. $C_6H_4<^{N=C\cdot Cl}_{C(CO\cdot Cl):CH}$ III. $C_6H_4<^{N=CH}_{C(COOH):C\cdot C_2H_5}$

W.; F. 357—358°. — Wird die *α*-Oxycinchoninsäure mit 3 Tln. Thionylchlorid 5 Stdn. auf 100° erhitzt, so geht sie in *α-Chlorcinchoninsäurechlorid* (II.) über; die Ausbeute an der bei 89—90° schm., gegen W. sehr beständigen Chlorverb. beträgt 80% der Theorie. — Durch Einleiten von NH_3 in eine Lg.-Lsg. derselben erhält man das *Amid*, $C_{10}H_7ON_2Cl$; prismenförmige Nadeln aus verd. A.; F. 234—235°; weiteres Erhitzen bringt die Schmelze zum Erstarren, worauf bei 276—278° erneute Verflüssigung eintritt; unl. in Bzl., W., wl. in Chlf., ll. in A. — *Anilid*, $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, aus dem Chlorid u. Anilin in Lg.; stäbchenförmige Nadeln aus A.; F. 202°. — Bei vorsichtigem Eintragen in eisgekühlten Methylalkohol wandelt sich das Chlorid in den *Methylester*, $C_{11}H_8O_2NCl$, um; Nadeln aus Aceton + W.; F. 89—90°. Wird bei höherer Temperatur gearbeitet, so entsteht leicht auch der *α*-Oxycinchoninsäuremethylester, der durch seine Unlöslichkeit in Lg. von dem Derivat der *α*-Chlorcinchoninsäure getrennt werden kann. — Durch ½-stünd. Kochen mit Na-Methylatlsg. geht letztere in *α-Methoxycinchoninsäure*, $C_{11}H_9O_3N$, über; Nadeln aus wenig Bzl., die bei 178—179° schm., dann wieder erstarren und nunmehr den F. 245 bis 255° zeigen, da Isomerisation zum Methylester der *α*-Oxycinchoninsäure eingetreten ist. — *α-Methoxycinchoninsäuremethylester*, $C_{12}H_{11}O_3N$, durch Einleiten von HCl in die Methylalkohollsg. der S. dargestellt; Nadeln aus A. + W.; F. 71°.

Behufs Gewinnung der *β-Äthylcinchoninsäure* (III.) wurden nach dem Verf. von PFITZINGER (J. f. pr. Chem. [2] **66**. 263; C. **1902**. II. 1127) *Isatin* u. *Butyraldoxim* 1—2 Tage in 40—50%ig. KOH erwärmt, das (eventuell erst auf Zusatz von festem KOH) ausfallende K-Salz in wenig W. gel. und mit HCl zerlegt. Kristalle mit ½ Mol. H_2O aus W., die bei 110° wasserfrei werden und bei 222° schm.; zl. in h. W., A.; wl. in Chlf., Aceton; unl. in Lg. — Ag-Salz, $C_{12}H_{10}O_2NAg + H_2O$. Nädelchen aus viel W.; ll. in SS. und NH_3. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{11}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Kristalle aus HCl. — Wird das Ag-Salz in Methylalkohol suspendiert und 2—3 Stdn. mit Methyljodid erwärmt, dann die Lsg. eingedampft u. das dem Rückstande beigemischte Harz durch Aceton entfernt, so erhält man aus A. + etwas Ä. oder Aceton das *Methylbetain der β-Äthylcinchoninsäure* (IV.) in Nadeln vom F. 261°; ll. in W., A.; unl. in Ä., Chlf., Bzl.; schmeckt bitter; die wss. Lsg. rötet sich beim Erwärmen mit $FeCl_3$. — Thionylchlorid führt die *β*-Äthylcinchoninsäure schon in der Kälte in das *Chlorid* über, das jedoch nur in Form seines Chlorhydrats, $C_{12}H_{10}ONCl\cdot HCl$, faßbar ist; Nadeln aus Chlf. + Lg.; F. 174—175°. — Liefert beim Einleiten von NH_3 in seine Chlf.-Lsg. das *Amid*, $C_{12}H_{12}ON_2$, neben Salmiak, der durch wenig W. entfernt wird; breite Nadeln aus W.; F. 220—221°; ll. in h. W., Bzl., A., Aceton; wl. in Chlf.; unl. in Lg. — Durch 2-stdg. Kochen mit Methylalkohol geht das salzsaure Säurechlorid in den *β-Äthylcinchoninsäuremethylester*, $C_{13}H_{13}O_2N$, über; sechsseitige Prismen aus Ä.; F. 37—38°; ll. in organischen Sol-

venzien. — Die *α-Oxy-β-äthylcinchoninsäure* (V.) liefs sich nicht durch Schmelzen

IV. 

V. 

der S. III. mit KOH darstellen; es mufste deshalb nach CAMPS (Arch. der Pharm. **237**. 688; C. **1900**. I. 426) aus Isatin und Buttersäureanhydrid das *Butyrylisatin* bereitet u. letzteres dann durch 1-stdg. Kochen mit NaOH in die gesuchte S. umgewandelt werden. Nadeln aus W.; F. 285°; wl. in W., Ä., leichter in Aceton u. A.; unl. in Lg., Bzl., Chlf. — Na-Salz. Nadeln. — Ag-Salz, $C_{13}H_{10}O_3NAg$. Rhombische Prismen aus viel W.; ll. in NH_3 und SS. — Bei 15 Min. langem Kochen mit der 3-fachen Menge Thionylchlorid wird nur die OH-Gruppe des Carboxyls durch Cl ersetzt, so dafs *α-Oxy-β-äthylcinchoninsäurechlorid*, $C_{13}H_{10}O_2NCl$, resultiert; breite Tafeln aus Chlf.; F. 194—195°. — Geht durch 2-stdg. Kochen mit Methylalkohol in den *Methylester*, $C_{13}H_{13}O_2N$, über, der auch beim Behandeln des Ag-Salzes der α-Oxy-β-äthylcinchoninsäure mit CH_3J neben gröfseren Mengen der freien S. entsteht. Kristalle aus verd. A.; F. 160°; ll. in organischen Solvenzien, aufser Lg. — *Amid*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, aus dem Chlorid und NH_3 in Chlf.; Kristalle aus stark verd. A.; F. 305°; unl. in den meisten organischen Solvenzien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1901—8. 26/5. [5/5.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ernst Schmidt, *Über die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin* (Vgl. F. FLAECHER, Arch. der Pharm. **242**. 380; C. **1904**. II. 508). Erhitzt man das Ephedrinhydrochlorid anstatt mit 5%ig. HCl im Rohr auf 170—180° mit der zehnfachen Menge 25%ig. HCl 12 Stdn. im Wasserbade, so ist die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin eine wesentlich glattere. Eine vollständige Umwandlung findet jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht statt, vielmehr scheint sich ein Gleichgewicht zwischen dem angewandten Ephedrin- u. dem gebildeten Pseudoephedrinhydrochlorid zu bilden. Das auf diese Weise gewonnene Pseudoephedrin ist chemisch, optisch u. kristallographisch identisch mit der naturellen Base. (Arch. der Pharm. **244**. 239—40. 25/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst d. Univ.) DÜSTERB.

Emil Abderhalden u. **Eduard Strauss**. *Die Spaltprodukte des Spongins mit Säuren*. Als ein gemeinsamer Zug der bisher nach der FISCHERschen Estermethode untersuchten *Albuminoiden* konnte das Fehlen einzelner Bausteine nachgewiesen werden, so des Tyrosins im Leim und im — von den Vff. in der vorliegenden Arbeit untersuchten — *Spongin*; ferner scheint das Phenylalanin dem Spongin und den Keratinsubstanzen des Haares u. der Federn nicht anzugehören. Andererseits überwiegen bei den Albuminoiden Gruppen von Aminosäuren (so aus Prolin und Glykokoll), die bei der Trypsinverdauung schwer oder gar nicht angegriffen werden (vgl. das „Polypeptid" von FISCHER u. ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 81; C. **1903**. II. 580). Die letzterwähnten Aminosäuren, neben Glutaminsäure, sind in sehr grofsen Mengen im Spongin enthalten. Möglicherweise schützt der tierische Organismus durch die Bevorzugung derartiger Gruppierungen bestimmte, aus dem allgemeinen Stoffwechsel gewissermafsen ausgeschaltete Proteïne vor den Gewebsfermenten u. macht sie so in gewissem Sinne ihrer ganzen Funktion als Stütz- u. Grundsubstanzen entsprechend stabil. — Gefunden wurden in 100 g asche- und wasserfreiem Spongin: Glykokoll 13,9%, Leucin 7,5%, Prolin 6,3%, Glutaminsäure 18,1%, Asparaginsäure 4,7%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 49—53. 19/5. [30/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Siegfried, *Zur Kenntnis der Kyrine*. Kyrine, Zwischenprodd. zwischen

Proteïn und letzten Spaltprodd. bei der Zers. von Proteïnkörpern durch Säuren, die bei vollständiger Aufspaltung durch Säuren vorwiegend basische Spaltprodd. liefern (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Cl. **1903**. 63; C. **1903**. II. 579) sind charakterisiert: 1. Durch die Konstanz der Zus. der Sulfate. Aus dem durch Einw. von HCl auf die Proteïnsubstanz bei Körpertemperatur entstehenden Reaktionsgemisch erhält man durch Phosphorwolframsäure ein Rohprod., das durch Lösen in H_2SO_4 und Fällen in A. in Sulfat übergeführt und durch Umfällen gereinigt wird. Nach mehrmaligem Umfällen erhält man ein Sulfat von konstanter Zus. 2. Durch die Konstanz des Verhältnisses des unter früher angegebenen Bedingungen (vgl. C. **1904**. II. 1660) nach Zers. mit H_2SO_4 durch Phosphorwolframsäure fällbaren zu dem nicht fällbaren N. 3. Durch die Phosphorwolframate. Ferner liefern die bisher untersuchten reinen Kyrinsulfate sämtlich die Biuretrk., von mehr bordeauxroter Farbe. Diese Rk. kommt den Kyrinen zu, wenn sie auch möglicherweise von Spuren von Verunreinigungen verursacht wird. Weiterhin ist das Verhalten der Pikrate charakteristisch, deren Löslichkeit in absol. A. — Die von SKRAUP und ZWERGER zur Darst. des Kaseïnokyrins angewandten Versuchsbedingungen — Erwärmen des Kaseïns mit konz. HCl 1 Stunde im sd. Wasserbade und weiteres Erwärmen nach Zusatz der gleichen Menge h. W. ununterbrochen durch 42 Stdn. im sd. Wasserbade (Monatshefte f. Chemie **26**. 1403; C. **1906**. I. 568) — führte nicht zu einem Kyrin, sondern vorwiegend oder ganz zu letzten Spaltprodd. Bei der Darst. von Kyrinen sind die Phosphorwolframsäurefällungen bei Zimmertemperatur, nicht, wie von SKRAUP u. ZWERGER, h. vorzunehmen. Die zwei Fraktionen der Phosphorwolframate des Basengemenges dieser Forscher sind, entgegen der Ansicht derselben, verschieden. — Was die Unterschiede zwischen den Phosphorwolframaten der Kyrine u. der basischen Spaltungsprodd. Lysin u. Arginin anlangt, so ist hervorzuheben, daſs sich das Lysinphosphorwolframat durch wohlausgebildete, dünne, öfter zu Büscheln vereinigte Prismen auszeichnet, das Argininphosphorwolframat bisweilen in Sternchen kristallisiert, während das Kyrinphosphorwolframat — durch Ausfällen mit Phosphorwolframsäure ohne H_2SO_4 aus der alkal. Lsg. und Kristallisieren aus h. W. — als Körnchen erhalten wird. Eine erhebliche Verunreinigung des Kyrins mit Lysin ist durch mkr. Unterss. der Phosphorwolframate zu erkennen, eine geringe nicht; stets kann man jedoch eine Mischung von Lysin und Arginin von Kyrin auf diesem Wege unterscheiden.

Prikrat des Kaseïnokyrins. Die wss. Lsg. von 8 g Kaseïnokyrinsulfat wurde nach Entfernung der H_2SO_4 völlig eingedampft, in ca. 80 ccm W. gel. und auf dem Wasserbade mit 15 g Pikrinsäure vermischt, das ausgeschiedene Öl in ca. 50 ccm A. (99%) gel., die Lsg. in 5 l Ä. eingeführt. Das abgeschiedene Pikrat, mit Ä. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, ist ein scharf citronengelbes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver. Ausbeute 7,5 g. Wl. in k. W., leichter in h. W., scheidet sich beim Erkalten der h. wss. Lsg. als Öl ab; ll. in A., Aceton, unl. in Bzl., Ä. Nach Zers. des Pikrats mit H_2SO_4 wurde das Verhältnis von Basen-N : Gesamt-N der Spaltungsprodd. zu 83,3% gefunden, in Übereinstimmung mit den Befunden beim Sulfat. Aus der Zersetzungslsg. wurden Lysin, Glutaminsäure u. Arginin wie früher isoliert. Der Vergleich des Pikrats des Kaseïnokyrins mit den auf gleiche Weise dargestellten Pikraten der Mischung von Lysin u. Arginin zeigte, daſs, während die wss. Lsg. des Kyrinpikrats nach Entfernen der überschüssigen Pikrinsäure mit Ä. beim Einengen stets ein Öl, nie Kristalle ausscheidet, das Pikrat des Basengemisches beim Einengen sogleich Lysinpikrat gibt. Wurden 0,5 g des mit Ä. gefällten Basenpikrats mit 99%ig. A. auf dem Wasserbade behandelt, so lösten es selbst 150 ccm A. nicht ganz auf, hingegen lösten sich 0,5 g des mit Ä. gefällten Kyrinpikrats leicht auf dem Wasserbad in 50 ccm 99%ig. A. Auf Zusatz der Lsg. von 1 g Platinchlorid in 20 ccm A. zu der Lsg. erfolgte sofort

die Ausscheidung des hellen, flockigen Platinsalzes des Kyrins. Bei Parallelverss. mit alkoh. Lsgg. der Kyrinpikrate einerseits, der Basenpikrate andererseits mit Zusatz von Ä., bezw. Bzl. in verschiedenen Mengenverhältnissen erfolgten in den Lsgg. der Basenpikrate jedesmal kristallinische Ausscheidungen; die Lsgg. des Kyrinpikrats blieben hingegen entweder klar, oder es schieden sich Flocken oder Öl ab.

Kyrin aus Fibrin. Das aus Fibrin gewonnene Kyrin gibt bei der vollständigen Hydrolyse Lysin, Arginin und Glutaminsäure. Das Phosphorwolframat kristallisiert ähnlich wie das des Kaseïnokyrins. Die Reinigung geschah durch Umfällen des Sulfats. Die Konstanz in der Zus. des Sulfats wurde erst nach der 9. Umfällung erreicht und bis zur 15. kontrolliert. Zus. des reinen Sulfats (bei der 9. Umfällung) in %: C 33,57, 33,79; H 6, 6,11; N 15,39, 15,53; S 10,08; (bei der 15. Umfällung) C 33,24, 33,60; H 6,01, 6,22; N 15,50, 15,47; S 9,93. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 54—68. 19/5. [10/4.] Leipzig. Chem. Abt. des physiol. Inst.)

RONA.

Otto von Fürth u. Michele Russo, *Über kristallinische Chitosanverbindungen aus Sepienschulpen. Ein Beitrag zur Kenntnis des Chitins.* Vff. suchten zunächst festzustellen, ob sich aus dem Chitin der Kephalopodenschulpe eine chitosanartige Substanz gewinnen lasse. Zur Überführung des *Chitins* in *Chitosan* wurden 50 bis 150 g der mit KOH ausgekochten und ausgewaschenen Lamellen, die nach Entkalken der Sepienschulpen mit reiner, verd. HCl gewonnen wurden, mit dem 5-fachen Gewicht grob gepulverten Ätzkali innig gemischt, auf dem Ölbade bei 170—180° unter Umrühren 25—30 Minuten erhitzt. Die erkaltete, gepulverte Schmelze wurde wiederholt mit A. ausgekocht, in Essigsäure gel., gefällt u. mit Permanganat entfärbt. Zur Überführung des *Chitosans in ein kristallinisches Chlorhydrat* wurden die Chitosanstücke in wenig h. W. suspendiert und verd. HCl allmählich zugesetzt, wobei Lsg. erfolgte. Die konz. Lsg. wurde mit konz. HCl, eventuell auch mit A. versetzt, das ausgeschiedene amorphe Chlorhydrat in wenig h. W. gel., die durch HCl bewirkte voluminöse Fällung durch Aufkochen gel. und die Lsg. äußerst langsam erkalten gelassen, wobei das kristallinische Chlorhydrat sich abschied. Ausbeute 45 g aus 140 g trockener, entkalkter Sepiaschulpen. Zur Darst. des *Bromhydrats* wurde die Lsg. des Chlorhydrats mit alkoh. NaOH versetzt, das ausgeschiedene freie Chitosan in h. W. suspendiert, in HBr gel.; bei weiterem Zusatz von konz. HBr fiel das Chitosan-HBr aus, das aus W. umkristallisiert wurde.

Das Chitosan ist in W. unl., fällt aus den wss. Lsgg. seiner Salze auf Alkalizusatz amorph aus. Das salzsaure und essigsaure Salz in W. ll., das bromwasserstoffsaure Salz noch leichter, das schwefligsaure Salz zwl. in k., ll. in h. W. — Die wss. Lsgg. der Chitosansalze werden durch konz. HCl oder HBr ausgefällt, durch großen Überschuß dieser SS. wieder gel. — Sehr konz. Lsgg. geben mit Salzen der alkal. Erden und der Schwermetalle voluminöse, gallertige Ndd. — Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwismutkalium geben auch in stark verd. Lsgg. voluminöse, bei Erwärmen wie in verd. SS. unl. Ndd. Andere Alkaloidfällungsmittel fällen nur konz. Chitosanlsgg. — Chitosan reduziert weder FEHLINGsche Lsg., noch ammoniakal. Ag-Lsg.; gibt mit Phenylhydrazin keine Additionsprodd. — Wird von Jodjodkalium allein nicht gefärbt, wird jedoch bei weiterem Zusatz von Chlorzink schön rotviolett; die Farbe verschwindet beim Erwärmen; Ggw. von A., Ä., Aceton verhindert die Rk. — Bei vorsichtigem Zusatz von Br wird aus einer Lsg. von Chitosan-HCl ein scharlachrotes körniges Additionsprod., das sein Br bereits beim Erwärmen mit W. verliert, ausgefällt. Von Permanganat wird Chitosan mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte (bis zur B. von CO_2, H_2O, NH_3) angegriffen. Die beim Umkristallisieren des Chitosan-HCl aus nicht zu verd. HCl gewonnenen Kristalle sind (pseudo)tetragonal (Näheres s. Original). — Lsgg. der Chitosansalze drehen die Ebene des polarisierten

Lichts nach links; α_D = —17°. — Entgegen der von ARAKI aufgestellten Chitosanformel $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$ (Ztschr. f. physiol. Ch. **20**. 498) fanden Vff., daſs das Chitosan, je 2 N-Atomen entsprechend, etwa 13 C-Atome, 26 H-Atome und 14 O-Atome enthalten dürfte. Das freie Chitosan verändert sich leicht unter O-Abgabe. — Das Molekül des Chitosans ist mindestens zweimal, vielleicht um ein Vielfaches gröſser, als es der ARAKIschen Formel entspricht. — Es enthält weder Aldehyd-, noch Carboxylgruppen; sein N hat den Charakter eines sekundären Amins; es vermag, je einem N-Atom entsprechend, ein Molekül HCl zu binden, die Bindung ist jedoch eine lockere, da ein Teil der S. beim Trocknen im Vakuum abgegeben wird. — Durch Säurespaltung erhielten Vff. aus dem Chitosanchlorhydrat annähernd 25% Essigsäure und 60% Glykosamin. Einem N-Atom entspricht annähernd 1 Mol. Essigsäure und $^3/_4$ Mol. Glykosamin. Die Glykosaminkomplexe im Chitosanmolekül scheinen alle acetyliert zu sein; daneben dürfte aber noch eine C-ärmere acetylierte N-Verb. im Molekül vorkommen. Bei Benzoylierungsverss. nahm das Chitosan, je einem N-Atom entsprechend, nur eine Benzoylgruppe auf. — Die Chitosane aus den Stützsubstanzen von Arthopoden und Mollusken sind miteinander identisch. Entgegen der Behauptung von GRIFFITHS (C. r. d. l'Acad. des sciences **65**. 320) bestehen die Tegumente der Schmetterlingspuppen aus gewöhnlichem Chitin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 163—90. Juni. Wien. Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

Wilhelm Löbisch, *Über Nukleïnsäure-Eiweiſsverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Nukleïnsäure der Milchdrüse und ihrer angeblichen Beziehung zur Kaseïnbildung.* Vf. prüfte zunächst die Annahme von K. BASCH, nach welcher das Kaseïn ohne Zuhilfenahme eines Fermentes auf rein chemischem Wege entstehe, indem die bei der Tätigkeit der Drüsenzelle freiwerdende Nukleïnsäure sich innerhalb des Alveolus mit dem transsudierten Serum zu einem Nukleoalbumin, dem Kaseïn, verbindet. — Zur Darst. der *Nukleïnsäure der Milchdrüse* ist die von NEUMANN zur Gewinnung von Nukleïnsäure aus Thymus angegebene die zweckmäſsigste. Die eiweiſsfrei dargestellte Nukleïnsäure wurde in verd. NaOH gel., mit Essigsäure neutralisiert und durch Versetzen mit Kupferchloridlsg. in ein Cu-Salz übergeführt. Die Milchdrüsennukleïnsäure ist durch HCl, nicht aber durch Essigsäure fällbar. Die Lsg. gibt keine Biuret- u. keine MILLONsche, hingegen intensive Rk. nach MOLISCH, was die Ggw. eines festgebundenen Kohlehydratkomplexes im Molekül der Milchdrüsennukleïnsäure sicherstellt. Die S. ist wl. in W., die Alkalisalze hingegen ll. Mäſsig konz. Lsgg. gelatinieren beim Erkalten. Kupferchlorid erzeugt einen gelatinösen, hellgrünen, Silbernitrat voluminösen, weiſsen, beim Erwärmen in verd. HNO_3 l. Nd. Zusatz von Wittepepton oder Eiweiſslsg. zu der mit Essigsäure angesäuerten Lsg. gibt einen voluminösen, in verd. NaOH ll. Nd. Abspalten einer FEHLINGschen Fl. reduzierenden Substanz gelingt selbst bei langdauerndem Kochen mit verd. Mineralsäuren nicht. Aufspaltung der Nukleïnsäure ergab, daſs das Guanin unter den vorhandenen Purinkörpern seiner Menge nach im Vordergrund stehen dürfte. — Zus. des Cu-Salzes im Mittel: 25,74% C, 3,58% H, 9,66% N, 6,19% P, 21,02% Cu, 33,81% O u. Asche. — Verhältnis N : P ist demnach $N_{14} : P_4$. Man kann die Milchdrüsennukleïnsäure sowohl ihren Eigenschaften, als auch ihrer Zus. nach den Nukleïnsäuren vom Typus der Thymus- u. Spermanukleïnsäure angliedern, den Guanylsäuren hingegen gegenüberstellen.

Bei den Verss. zur *Darst. künstlicher Nukleïne aus der Nukleïnsäure der Milchdrüse* wurde mit Essigsäure angesäuertes Rinderblutserum mit einer aus Kuheuter dargestellten Lsg. von nukleïnsaurem Na versetzt, der Nd. gewaschen, getrocknet. Zus.: C 51,14%, H 6,58%, N 14,88%, S 0,96%, P 2,14%, O 24,3%. Die Eigenschaft der Labgerinnung konnte an diesem Additionsprod. — entgegen der Angabe von BASCH — nicht beobachtet werden. Auch die weiteren Unterss. mit der aus

Milchdrüsennukleïnsäure dargestellten Thyminsäure (cf. Original) widerlegen die Richtigkeit der oben erwähnten Hypothese von BASCH, womit jedoch die Möglichkeit nicht geleugnet werden soll, daſs die beim tiefgehenden Zerfall der Nukleïnsäure auftretenden P-haltigen Komplexe beim Aufbau des Kaseïns wesentlich beteiligt sein könnten. — Die Verss. *über die Art der Anlagerung von Nukleïnsäuren an Eiweiſskörper im allgemeinen* ergaben, daſs bei der Anlagerung von Nukleïnsäure an Serumeiweiſskörper nach den Analysen je einem Nukleïnsäuremolekül ein Äquivalentgewicht von rund 4000, beim Leim ein solches von 3000 entspricht. Das Molekül der Deuteroalbumose A besitzt, falls es nur ein S-Atom enthält, eine Gröſse von ca. 2000 und vermag sich mit zwei Nukleïnsäuremolekülen zu verbinden. Den Deuteroalbumosen B und C und den Peptonen geht die Fähigkeit künstlicher Nukleïnbildung ab. Die Fähigkeit der Eiweiſskörper, Nukleïnsäure aufzunehmen, ist weder an die tiefgreifenden Spaltungsprodd., noch an eine der typischen N-Bindungsformen geknüpft u. nicht der Rk. mit Metaphosphorsäure oder den sogen. Alkaloidfällungsmitteln gleich zu setzen; sie geht verloren bei kurzdauernder HCl- oder Alkaliwrkg., wie durch HNO_2, nicht aber durch Aldehydeinw. u. durch tiefgreifende Oxydation. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 191—209. Juni. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

John Sebelien, *Über den Gehalt an Pentosan und Methylpentosan in Vegetabilien.* Die Resultate der Unters. weiterer Vegetabilien nach ELLETT u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 492; C. **1905**. I. 834) durch **P. Sollied** bestätigen das Ergebnis von MICHELET u. SEBELIEN (Chem.-Ztg. **30**. 356; C. **1906**. I 1626), daſs die groſse Menge Furfurol, die sich bei der Dest. gewisser Pflanzenteile, namentlich der Holzarten, Stroh, Kleie u. dergl., mit HCl entwickelt, zwar Methylfurfurol enthält, aber doch nur in untergeordneter Menge, u. daſs überhaupt das Verhältnis dieser Substanzen, als Methylpentosan zu Pentosan berechnet, meistens kleiner als 1 ist.

	Methylpentosan %	Pentosan %
Eichenholz, 18-jähr. Stamm	2,26	19,06
Eichenholz, jüngerer Stamm	2,31	18,60
Eichenrinde, von 18-jähr. Stamm	2,08	14,21
Eichenrinde, von jüngeren Ästen	2,54	12,85
Cedernholz	2,90	12,36
Fichtenholz	4,70	10,03
Birkenholz	2,68	23,59
Eschenholz	2,95	17,24
Heu	2,13	17,43
Fucus vesiculonis	3,16	6,32
Ascophyllum nodosum	3,47	8,46
Roggenkleie	1,75	20,93
Hafer	1,09	12,76
Rapskuchen	1,72	6,25
Leinkuchen	2,62	9,73
Baumwollensaatkuchen	1,72	6,23
Möhren (in % der Trockensubstanz)	2,59	8,43
Kohlrüben (in % der Trockensubstanz)	2,93	6,67

(Chem.-Ztg. **30**. 401. 2/5.) BLOCH.

W. Gaidukov, *Über die ultramikroskopischen Eigenschaften der Protoplasten.* (Vgl. Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 107 u. 155; C. **1906**. I. 1554. u. 1834.) Die Gröſse u. Form der Protoplasmaultramikronen scheint sehr verschieden zu sein. Sehr günstige

Objekte für das Studium dieser Ultramikronen sind die Blumenstaubhaare von Tradescantia und die Myxomyceten. Ein Vergleich der ultramikroskopischen Beobachtungen der Protoplasten mit den herrschenden Protoplasmatheorien ist vorläufig noch nicht möglich. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 192—94. 23/5. [22/4.].) MACH.

Richard T. Baker und **Henry G. Smith**, *Die nach Citronen riechende Eisenrinde (Eucalyptus Staigeriana, F. v. M.) und ihr ätherisches Öl.* Dieser Eucalyptus wird zurzeit nur in Queensland gefunden und unterscheidet sich deutlich von allen anderen Eukalyptusarten. Vff. haben in 6-stdg. Dest. aus 78 Pfund Blätter 2,484% äther. Öl gewonnen, das unl. in 6 Teilen 80%ig. A., selbst in 8 Teilen noch Trübung zeigte. $[\alpha]_D$ im 100 mm-Rohr = —43,1°, D^{16}. 0,8708, n^{16} = 1,4871. 60% des Öles *Links-Limonen*, 15,33% Aldehyde (Citral), 8,32% Ester (Geranylacetat), 12,72% freie Alkohole (Geraniol). (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 571—72. 19/5. Sydney. Technological Museum.) LEIMBACH.

L. Van Itallie u. C. H. Nieuwland, *Über die Samen und das Öl der Vogelbeeren.* (Kurzes Ref. nach Pharmaceutisch Weekblad s. C. **1906**. I. 1893.) Nachzutragen ist folgendes. 10 g der entölten Samen lieferten bei der Digestion und darauf folgenden Wasserdampfdest. 7,29 mg *Cyanwasserstoff*. (Arch. der Pharm. **244**. 164. 25/5. Utrecht. Chem.-pharm. Lab. d. Reichs-Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

W. Stüber, *Über die Zusammensetzung der Tomate und des Tomatensaftes.* Die bisherigen Unterss. über Tomaten beziehen sich auf ausländisches Material. Vf. untersuchte aus den Vierlanden bei Hamburg stammende Tomaten, sowohl die ganze Frucht, wie den aus ihnen hergestellten Saft in eingehendster Weise. Die erhaltenen Zahlen sind im Original nachzusehen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 578—81. 15/5. Hamburg. Staatl. hygien. Inst.) DITTRICH.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 22; C. **1906**. I. 769.) Euphorbiaceen (Forts.). — Jatropha Curcas L.: Die Samen enthalten u. a. nach KOBERT ein giftiges Toxalbumin, das Curcin, welches durch Erhitzen über 50° zerstört wird. Die frischen, reifen Samen enthielten 44,92% W. und 2,805% Asche. Die reifen Samenkerne lieferten durch k. Pressung 22,360% eines farb- und geruchlosen, fetten Öles, D. 0,9203, von ricinusölähnlichem Geschmack, die reifen, schwach gerösteten Samenkerne durch w. Pressung 40,4% eines geruchlosen, mattgelblichen, fetten Öles, D. 0,9224, von ricinusölähnlichem, aber milderem Geschmack, die reifen, bei 100° getrockneten Samenkerne durch Extraktion mittels PAe. 44,83% eines farb- und geruchlosen, fetten Öles, D. 0,9208, von schwach kratzendem Nachgeschmack, der durch einen geringen, mit Hilfe von A., D. 0,890, zu entfernenden Harzanteil verursacht wird. Vgl. hierzu die Mitteilungen von O. KLEIN, Z. f. angew. Ch. **1898**. 1012; C. **99**. I. 309, und B. NIEDERSTADT, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**. 144. Der Stamm enthält entgegen den Angaben der Literatur keinen Milchsaft, sondern nur eine geringe Menge eines trüben, gelblichen Schleimes.

Jatropha multifida L.: Die frischen, im Mittel 3,1 g schweren Samen der blaublühenden Art enthielten 39,6% W., 1,928% Asche, 28,497% fettes Öl, D^{25}. 0,918, die frischen Blätter 72,0% W., 7,0% Asche und einen hellblauen, amorphen Farbstoff. Die frischen, im Mittel 3,24 g schweren Samenkerne der rotblühenden Art enthielten 52,22% W., 1,52% Asche, 29,976% fettes Öl, D^{27}. 0,914, die frischen Blätter 0,382% Saponin, 0,818% fettes Öl, 0,182% α-, 0,412% β-Harzsäure. Der gelbliche Saft des Stammes und der Blattstiele, D^{20}. 1,061, l. in W. zu einer opalisierenden, beim Schütteln stark schäumenden Fl., enthält kein Kautschuk.

Jatropha oligandra Müll.-Arg.: Der Stamm und die Zweige enthielten Milchsaft. Die bei 100° getrockneten Samenkerne lieferten 31,5% fettes Öl, D^{14}. 0,910.

Mabea fistuligera Mart.: Die reifen Samenkerne lieferten 22,23% fettes, orangerotes Öl, D^{25}. 0,9665.

Ophtalmoblapton macrophyllum Fr.-All.: Der weifsgelbliche Milchsaft von Sahnenkonsistenz und saurer Rk., D^{25}. 1,038, rief auf der Haut Brennen und Rötung hervor.

Ophtalmoblapton pedunculare Müll.-Arg.: Der Milchsaft, D^{25}. 1,026, ätzte die Haut nicht; er enthielt 82,25% W., 4,14% Asche, 8,18% Kautschuk, 0,337% Harz und einen amorphen Bitterstoff.

Sapium biglandulosum var. Klotzschiana Müll.-Arg.: Die frischen Blätter enthielten 66,750, 77,0% W., 0,042, 0,10% Wachs, 0,840, 0,772% Fett, 0,753, 0,220% Harz, 0,434, 0,350% α-, 0,925, 1,545% β-Harzsäure, 0,014, 0,060% krist. Sapiin 0,070, 0,107% amorphen Bitterstoff, 0,523, 0,540% Sapiumtannoid, 3,750, 4,0% Asche. Die frische Rinde enthielt 72,0% W., 10% Asche, 0,833% Kautschuk, 0,116% Sapiin, 0,131% amorphen Bitterstoff, 0,725% fettes Öl, 0,123% Harz, 1,323% Harzsäure, 0,085% Sapiumtannoid. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 176—92. [26/4.] Rio.) DÜSTERBEHN.

Raphael Meldola, *Der lebende Organismus als chemisches Agens; ein Rückblick über einige Probleme der Photosynthese durch wachsende Pflanzen.* Der Vortrag gibt eine allgemeine Übersicht über den Stand der Wissenschaft auf dem angegebenen Gebiet. Über die fundamentale Photosynthese in grünen Pflanzen ist noch wenig Sicheres bekannt. Die BAEYERsche Hypothese der primären Formaldehydbildung hat, so einleuchtend sie chemisch ist, physiologisch bis vor kurzem keine Bestätigung gefunden. Erst kürzlich haben USHER und PRIESTLEY diese Hypothese neu gestützt. Für die Annahme der Zuckerbildung über die Glycerose aus Formaldehyd fehlt die physiologische Bestätigung. Noch weniger Klarheit herrscht über den Aufbau der stickstoffhaltigen Verbb. und besonders der grundlegenden Aminosäuren. Die verschiedenen Hypothesen über alle diese biochemischen Fragen werden kurz kritisch betrachtet. (J. Chem. Soc. London **89**. 749—70. [30/3.*] April. Vortrag zur Jahreshauptversamml. der Chemical Society.) POSNER.

Jean Friedel, *Über einen Fall eines der Assimilationsfähigkeit baren grünen Organes.* Der Fruchtknoten von *Ornithogalum arabicum* ist nicht fähig, zu assimilieren, obgleich er viel stärker gefärbt ist, als der Fruchtknoten von *Ornithogalum umbellatum*, dessen assimilatorische Kraft sehr entwickelt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1092—93. [14/5.*].) RONA.

R. Ewert, *Zur Frage der Kupferwirkung auf die Pflanze.* Vf. wendet sich eingehend gegen die Kritik seiner früheren Arbeiten durch ADERHOLD (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 112; C. **1906**. I. 1557), weist die Einwände ADERHOLDs gegen seine Versuchsanordnung zurück und hält seine Schlufsfolgerungen voll aufrecht. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 199—204. 23/5. [24/4.] Proskau.) MACH.

H. Fühner u. E. Neubauer, *Quantitative Bestimmung der hämolytischen Wirkung einwertiger Alkohole.* Einwertige Alkohole machen bekanntlich Blut lackfarben. Bei Verwendung von Rinderblutkörperchen u. einer mittleren Temperatur von 19° ergab sich, dafs jeder höhere Alkohol dreimal wirksamer ist als der unmittelbar vorhergehende, d. h. der Wirkungsgrad wächst in der homologen Reihe im Verhältnis $1:3:3^2:3^3:\ldots$. Dieselbe Gesetzmäfsigkeit läfst sich auch in der Wrkg. auf

Seeigeleier und Kaulquappen feststellen. Die Alkohole mit verzweigter Kette verhalten sich anders. Es sind größere Mengen von ihnen zur Hämolyse erforderlich als von den entsprechenden normalen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 117—19. 19/5. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) ABDERHALDEN.

Ivar Bang und **J. Forssman**, *Untersuchungen über die Hämolysinbildung.* Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in der vorläufigen Mitteilung (Centr.-Bl. f. Bakter u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 151; C. **1906**. I. 481) angegeben. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 238—75. Juni. [23/2.] Lund.) RONA.

F. Kitagawa u. **H. Thierfelder**, *Notiz betreffend das Sphingosin.* Das *Sphingosin* (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 21 u. **44**. 366; C. **1904**. II. 1550; **1905**. I. 1718) ist entgegen den früheren Angaben keine einheitliche Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 80. 19/5. [14/4.].) RONA.

L. Maquenne und **Eug. Roux**, *Neue Untersuchungen über die Versuckerung durch Diastase.* Die Verss. zeigen, daß die Rk., die als die geeignetste für die Saccharifikation der Stärke gefunden worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 124; C. **1906**. I. 550) auch diejenige ist, die mit der Zeit die größte Menge Maltose liefert. Die Versuckerung findet nirgends eine Grenze, wie man angenommen hatte. Die Analyse der Vorgänge zeigt zwei gleichzeitige Wirkungen der Diastase, die eine ist rapid, die andere ist progressiv u. tritt allein in Erscheinung, wenn die erste erschöpft ist. Dies weist auf zwei in der rohen Stärke vorhandene Stoffe hin, die verschieden empfindlich auf die Wirkung der Diastase sind. Der mehr widerstandsfähige Teil entspricht dem *Amylopektin* der Vff., das durch die prolongierte Einw. des Malzes ebenfalls in Maltose verwandelt wird. Die neutrale Rk. ist entschieden ungünstig für die Konservierung der Diastase; daher kommt es, daß die Sacharifikation im neutralen Medium, wenn sie auch anfangs manchmal stärker als in einem von der optimalen alkal. Rk. vor sich geht, schneller ihr Ende erreicht und nie das Maximum an Maltose liefert. Die anfangs aktivierende, dann hemmende Wrkg. auf die Produktion von Maltose bei steigendem Säurezusatz weist darauf hin, daß die Diastase im Malz möglicherweise in einer Verb. mit basischen Stoffen vorhanden ist, mit denen sie eine Art Zymogen bildet, das teilweise dissociiert, aber stabiler als die Diastase selbst ist. Die hemmende Wrkg. der S. ist auf die Zerstörung des aktivierten Enzyms zurückzuführen. — Während der Saccharifikation ändert sich die Rk., unbeachtet der anfänglichen, spontan, in dem Sinne daß sie sich der Rk. des reinen Malzes annähert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1059—65. [14/5.*].) RONA.

Ernst Laqueur, *Über das fettspaltende Ferment im Sekret des „kleinen Magens".* Das von VOLHARD im Magen entdeckte fettspaltende Ferment (Z. f. klin. Med. **42**. 414; C. **1901**. I. 1296) wird beim Hunde mit dem Magensaft sezerniert. Seine Wrkg. wird durch die Galle kaum gesteigert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 281—84. Juni. Heidelberg. Pharmak. Inst. der Univ.) RONA.

E. G. Willcock, *Die Wirkung der Radiumstrahlen auf die Tyrosinase.* Die Radiumstrahlen haben keinen Einfluß auf die Tyrosinase. Dieser Nachweis wurde geführt, indem gleiche Volumina des Fermentextraktes in zwei Gefäßen zur Beobachtung kamen, wovon das eine 2—4 Tage den β- und γ-Strahlen von 50 mg Radiumbromid ausgesetzt wurde. Die andere Probe diente zur Kontrolle. Nach Verlauf der genannten Zeit wurde ein bestimmtes Volumen einer gesättigten Lsg. von Tyrosin in 0,5% Na_2CO_3 zu jeder Probe zugefügt, dann wurde so lange mit

W. verdünnt, bis keine Färbung zu sehen war. Nun wurde die Pigmentbildung durch die Tyrosinase abgewartet. In einigen Fällen kamen zur Vermeidung der Einwirkung des Alkalis des Glases Quarzgefäße zur Verwendung. (Journ. of Physiology **34**. 207—9. 1/5. Cambridge. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

Frh. v. Oefele, *Der Gehalt des menschlichen Kotes an freier Cholalsäure.* Die aus der Galle stammende Cholalsäure ist ein Spaltungsprod. der Taurochol- und Glykocholsäure. Amorphe Cholalsäure ist in Ä. l., geht aber bei Behandlung mit W. u. A. in eine kristallisierte, unl. Form über. Darauf gründet Vf. eine indirekte Best. derselben. Er zieht Kot einmal mit unangesäuertem und sodann noch einmal mit angesäuertem Ä. aus und eine zweite Portion direkt mit angesäuertem Ä. Das aus größeren Parallelreihen um 4,4% höhere Resultat der ersten Best. entspricht dem Gehalt an Cholalsäure. An Cholesterin gebundene Cholalsäure wird unter Neutralfetten bestimmt. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 189—90. 30/5. [8/5.] Bad Neuenahr.) DITTRICH.

Orville Harry Brown und **Don R. Joseph**, *Die Einflüsse der Injektion des Extraktes von Knochenmark des Schweines auf den Blutdruck von Hunden.* Vff. nehmen im Knochenmark Substanzen an, welche den Blutdruck erhöhen und erniedrigen. Die erstere Wirkung erhält man, wenn Knochenmark bei 45° mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. extrahiert wird. Das wirksame Prinzip ist in Glycerin nicht l. und nur teilweise l. in A., resp. es wird von diesen beiden Verbb. teilweise zerstört. Die den Blutdruck senkende Substanz löst sich in 0,9%ig. NaCl-Lsg. bei 45° und ist auch in A. und Glycerin l. — Es scheint, daß zwei verschiedene Substanzen vorhanden sind, welche den Blutdruck steigern, während nur eine für die ihn erniedrigende Wrkg. anzunehmen ist. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 110—16. 1/5. Physiol. Depart. of the St. Louis Univ.) ABDERHALDEN.

Doyon, A. Morel und **N. Kareff**, *Regenerator von Fibrin und der relative Gehalt verschiedener Gefäßgebiete an dieser Substanz bei dem Hund nach der Defibrinierung.* Die Neubildung von Fibrin erfolgt sehr rasch. Wenige Stunden nach der fast totalen Defibrinierung des Tieres kann der Gehalt des Blutes an Fibrin den anfänglichen Gehalt übersteigen. In den ersten der Defibrinierung folgenden Stunden enthält das Blut der peripheren (femoral) Venen weniger Fibrin als das arterielle Blut; hingegen ist das Blut in den Lebervenen reicher daran als das arterielle Blut und das Blut der Pfortader. Diese Ergebnisse sprechen für den hepatogenen Ursprung des Fibrinogens. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1161 bis 1163. [21/5.*].) RONA.

Friedrich Eschbaum, *Notiz über Aloeharz.* Die Nitroprussidprobe zum Nachweis von denaturiertem Spiritus (Aceton) in pharmazeutischen Präparaten kann mit der Aloetinktur direkt nicht angestellt werden, weil diese Tinktur als die einzige von allen bisher geprüften alkoh. Fll. nach der Behandlung mit Bleiessig, Bleiacetat, Tierkohle etc. auch bei Abwesenheit von denaturiertem Spiritus durch Nitroprussidnatrium u. Natronlauge gelb, auf weiteren Zusatz von Essigsäure stark rot gefärbt wird. Vgl. hierzu Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 353; C. **1906**. I. 262. Eine Mischung von Aloe mit W., eine wss. Lsg. von Aloeextrakt oder Aloin rufen die gleiche Nitroprussidrk. hervor. Ebenso verhielt sich in einem Fall Harn nach der Darreichung von Aloe, u. zwar nach Ablauf von 15 Stdn., während der Harn 7—8 Stdn. nach der Darreichung des Medikaments ein negatives Resultat lieferte. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 193. [16/5.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Franz Kisch, *Über den postmortalen Glykogenschwund in den Muskeln und*

seine Abhängigkeit von physiologischen Bedingungen. Auch der postmortale Glykogenschwund in den Muskeln ist auf die Tätigkeit eines diastatischen Ferments zu beziehen. Die absol. Größe des postmortalen Glykogenschwunds zeigte bei den verschiedenen Individuen derselben Art große Schwankungen, so betrug bei Ggw. eines Glykogenüberschusses bei 15—18° die von 100 g Skelettmuskeln pro Stunde verzuckerte Glykogenmenge in den Versa. bei Hunden 0,03—0,18 g, bei Kaninchen 0,02—0,17 g, bei Hühnern 0,21 g. Das diastatische Vermögen des Herzens erwies sich 4—5mal größer als dasjenige der Skelettmuskulatur. Bezüglich der Faktoren für die Schwankungen des diastatischen Vermögens der Muskeln siehe Original. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 210—37. Juni. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)
RONA.

Arthur R. Mandel und **Graham Lusk**, *Die Rolle der Milchsäure im intermediären Stoffwechsel.* Vff. weisen darauf hin, daß die Milchsäure aus dem Blut und dem Urin von phosphorvergifteten Tieren verschwindet, wenn zugleich durch Phloridzin eine Glucosurie herbeigeführt wird. Sie sind der Ansicht, daß einesteils beim Abbau des Eiweißes Milchsäure sich bilden kann, u. anderenteils diese wieder zu Zucker aufgebaut wird. Aus Milchsäure kann sich Traubenzucker, aus diesem Glykogen bilden, umgekehrt bildet sich aus Glykogen Traubenzucker u. aus diesem Milchsäure. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 129—46. 1/5. Physiol. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital Medical College.) ABDERHALDEN.

S. Baglioni, *Zur Kenntnis des N-Stoffwechsels der Fische.* (*Die Bedeutung des Harnstoffes bei Selachiern.*) Der Harnstoff bildet bei den Selachiern einen konstanten Bestandteil des Blutes. Seine Menge fällt auch im Hunger nicht unter eine bestimmte Größe. — Der N-Umsatz für 1 kg Selachier beträgt ungefähr 0,022 g N. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 105—8. 19/5. Neapel. Physiol.-chem. Abteil. der zoolog. Station.) ABDERHALDEN.

C. Lehmann, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper.* (*Nach Untersuchungen von* **F. Rosenfeld**.) Die Versa. ergaben, daß die Bedingungen, unter welchen Amide dem Futter beigegeben werden, von großem Einfluß auf den N-Stoffwechsel sind. Durch eine Verlangsamung ihrer Lsg. im Speisebrei kann der N-Bestandteil des Körpers besser erhalten und eventuell vermehrt werden. — Alle bisherigen Fütterungsversa. mit Asparagin, bei denen das Amid direkt dem Futter zugesetzt wurde und sofort in Lsg. übergehen konnte, haben für diesen Stoff zu ungünstigen Resultaten geführt, da das Asparagin bei seinem natürlichen V. in den Futtermitteln in Zellen eingeschlossen oder in einem größeren Futtervolumen verteilt der Resorption nur viel langsamer unterliegen kann, resp. vollständiger durch Bakterientätigkeit in kompliziertere N-haltige Verbb. übergeführt wird. (PFLÜGERs Arch. **112**. 339—51. 29/5. Berlin. Zootechn. Inst. d. Kgl. landw. Hochschule.) RONA.

Walter L. Halle, *Über die Bildung des Adrenalins im Organismus. Vorläufige Mitteilung.* Als mögliche Ausgangssubstanzen kommen nach Vf. in erster Linie das Tyrosin und Phenylalanin in Betracht. Wurde frischer Ochsen-, bezw. Schweinenebennierenbrei (300 g) mit 1 g Tyrosin versetzt, so konnte in zwei von vier Fällen (nach 6 Tagen bei 37°) eine Vermehrung des Adrenalins (mit Tyrosin 0,2436 und 0,1345 g, ohne Tyrosin, bezw. 0,2138 und 0,1012 g Adrenalin) gefunden werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 276—80. Juni. Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

Salomon Lieben, *Über die Wirkung von Extrakten chromaffinen Gewebes*

(*Adrenalin*) *auf die Pigmentzellen.* Intravenöse Injektion von Adrenalin, sowie das Betupfen von Hautstücken oder anderen Organen mit demselben ruft innerhalb von 10 Min. eine Ballung der Pigmentzellen des Frosches hervor. Sie löst sich nach 20—30 Min. wieder. Denselben Effekt hat auch eine Injektion in den Rücken- oder Bauchlymphsack oder in die Peritonealhöhle. Die Wrkg. des Adrenalins auf die Pigmentzellen ist eine direkte. Nach Adrenalininjektion wird ein dunkler Frosch innerhalb von 10 Min. hell und dann wieder allmählich dunkel. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 103—17. 19/5. Prag. Physiol. Inst d. deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

H. H. Dale, *Physiologische Wirkungen des Ergotins.* Die physiologischen Wrkgg. des Ergotins (Kornutin u. Sphacelotoxin) zerfallen in zwei Gruppen: Einmal in die stimulierende Wrkg. auf die Organe mit glatter Muskulatur (Kontraktion der Arterien, des Uterus und des Sphincter der Iris) und dann in die lähmende derjenigen motorischen Elemente, welche mit dem Sympathicus in Verb. stehen und durch Adrenalin stimuliert werden. Es ist wahrscheinlich, daſs diesen beiden Wrkgg. zwei verschiedene Stoffe des Ergotins entsprechen. (Journ. of Physiology **34**. 163—206. 31/5. Herne Hill. WELLCOME Physiol. Research Lab.) ABDERH.

Z. Gatin-Gruzewska, *Wirkung des Adrenalins auf den Gehalt des Muskels an Glykogen.* Injiziert man nach eintägigem Hungern einem Kaninchen pro kg 1 mg Adrenalin (in einer Lsg., die im ccm 0,0005 g Adrenalin enthält) intraperitoneal, so findet man 36—40 Stunden nach der Injektion weder in der Leber, noch in den Muskeln Glykogen. Um das Tier glykogenfrei zu bekommen, eignet sich das Adrenalin besser als Anwendung von Hunger oder von Strychnin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1165—67. [21/5.*].) RONA.

Th. Bokorny, *Über die quantitative Giftwirkung der Carbolsäure, verglichen mit der anderer Gifte.* (Vergl. PFLÜGERs Arch. **110**. 174; C. **1906**. I. 61.) Die letale Dosis Carbolsäure (1%ig. Lsg.) für 10 g frische Hefe (von 30% Trockensubstanz) liegt zwischen 0,05 und 0,1 g; für dasselbe Objekt lag die letale Dosis für Formaldehyd (0,2%ig. Lsg.) zwischen 0,02 und 0,04 g; für o-Oxybenzaldehyd (0,5%ig. Lsg.) bei 0,5 g; für Essigsäure (1- und 0,5%ig. Lsg.) zwischen 0,2 u. 0,4 g. (Chem.-Ztg. **30**. 554—56. 6/6.) RONA.

Otto Weiſs, *Über das Schicksal des Kohlenoxyds im Tierkörper. Versuche von* **Franz Wachholtz** *und* **Franz Worgitzki.** Wie die Verss. zeigen, besitzen Mehlwürmer in hohem Grade die Fähigkeit, aus einer kohlenoxydhaltigen Atmosphäre das Kohlenoxyd zum Verschwinden zu bringen. Bei Mäusen, Kaninchen, Tauben und Regenwürmern hat sich mit der angewandten Methodik (cf. Original) diese Fähigkeit nicht nachweisen lassen. (PFLÜGERs Arch. **112**. 361—97. 29/5. Königsberg i. Pr. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Lafayette B. Mendel u. **Dudley F. Sicher**, *Die Ausscheidungswege anorganischer Verbindungen. II. Die Ausscheidung des Bariums.* Barium wird im wesentlichen durch den Darm ausgeschieden, nur ein kleiner Teil verläſst den Organismus durch die Nieren. Die Ausscheidung des Bariums ist eine langsame. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 147—51. 1/5. Sheffield. Lab. of Physiol. Chem. Yale-Univ.) ABDERHALDEN.

Lafayette B. Mendel und **Oliver E. Closson**, *Die Ausscheidungswege anorganischer Verbindungen. III. Die Ausscheidung des Rubidiums.* Rubidium wird hauptsächlich durch die Nieren ausgeschieden. (Amer. Journ. of Physiology. **16**. 152—59. 1/5. Sheffield. Lab. of. Physiol. Chem. Yale-Univ.) ABDERHALDEN.

W. Völtz, *Über das Verhalten einiger Amidsubstanzen allein und im Gemisch im Stoffwechsel der Karnivoren.* Als die Hauptergebnisse der Unterss. sind die folgenden hervorzuheben. Amidsubstanzen verschiedener chemischer Konstitution zeigen hinsichtlich der N- u. Kalorienbilanz auch im Tierkörper ein verschiedenes Verhalten. Die intraradikal, also fester gebundene NH_2-Gruppe (Glykokoll) wirkt weniger auf die Erhöhung des N-Umsatzes der Karnivoren als die chemisch leicht abspaltbare NH_2-Gruppe im Carboxyl. Dieselbe N-Menge wird vom Tierkörper in Form eines Amidgemisches erheblich besser verwertet als in Form eines einzelnen Amidstoffes. Hieraus folgt, daſs bei der Bewertung der Amidstoffe in ihrer Gesamtheit, wie sie in den Futtermitteln angetroffen werden, als Maſsstab nicht diejenigen Resultate dienen dürfen, die in Fütterungsverss. mit einer einzelnen Amidsubstanz erzielt worden sind. (PFLÜGERs Arch. **112**. 413—38. 29/5. Berlin. Zootechn. Inst. der kgl. landw. Hochschule.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Bach, *Einfluſs der Peroxydase auf die alkoholische Gärung.* Durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd wird Zucker unter den bisher untersuchten Verhältnissen nicht angegriffen. Um möglicherweise einen Aufschluſs für den Verlauf der Zuckeroxydation im Organismus zu erhalten, lieſs der Vf. auf Zucker gleichzeitig ein zuckerspaltendes Enzym u. das System Peroxydase-Hyperoxyd einwirken. Es wurde eine Rohrzuckerlsg. der Einw. von aktiver Peroxydase, Hydroperoxyd u. Zymin (BUCHNERsche Acetondauerhefe), ferner der von gekochter Peroxydase, Hydroperoxyd und Zymin, sowie der von Hydroperoxyd und Zymin, und der von Zymin allein unterworfen. Aus dem Vergleich der erhaltenen Sauerstoff- u. Kohlensäuremengen ergab sich, daſs sämtliches Hydroperoxyd durch die Hefekatalase unter O-Entw. zersetzt wird, daſs aktive Peroxydase die alkoh. Gärung stark hemmt, während Hydroperoxyd die Gärung nicht beeinfluſst, und daſs Hydroperoxyd und Peroxydase auf den Säuregrad der vergorenen Fl. keinen Einfluſs ausüben. — Vergleichende Unterss. über den Einfluſs der Peroxydase auf die zellfreie alkoh. Gärung zeigten, daſs die gärungshemmende Wrkg. der Peroxydase mit den einzelnen Peroxydase- und Zyminpräparaten zwar variiert, aber niemals ausbleibt. — Durch aktive Peroxydase wird die Fähigkeit des Zymins, O aus H_2O_2 freizumachen, herabgedrückt. Ein Zusammenhang zwischen der Wrkg. der Peroxydase auf die Katalase und der auf das zuckerspaltende Enzym der Hefe besteht nicht. Das Ausbleiben der Oxydation des Zuckers bei gleichzeitiger Einw. von Zymin u. Peroxydase-Hydroperoxyd auf diesen ist nicht auf die Anwesenheit von Katalase im Zymin, sondern auf die Nichtoxydierbarkeit des Zuckers durch Peroxydase-Hydroperoxyd zurückzuführen, da auch bei Ggw. von Zymin die bekannten Färbungsrkk. auftreten, die durch Peroxydase in Ggw. von H_2O_2 hergerufen werden. — Peroxydase wird durch groſse Mengen Katalase in seiner Wirkungsweise nicht beeinfluſst (vgl. zweitfolg. Ref.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1664—68. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

A. Bach, *Über das Schicksal der Hefekatalase bei der zellfreien alkoholischen Gärung.* (Vgl. vorsteh. Referat.) Für die Zerstörung der Katalase bei der Zymingärung des Zuckers kommen zwei Vorgänge in Betracht: die schädigende Wrkg. der Gärungsprodd. (A., SS.) auf Katalase und die Autolyse der Hefesubstanz. Der Vf. hat durch parallele Gärungs- u. Autolyseverss. — erstere wurden mit Zymin u. H_2O_2 in Zuckerlsg., letztere in W. ausgeführt — festgestellt, daſs der Katalasegehalt des Zymins bei der Autolyse langsam und regelmäſsig abnimmt, bei der alkoh. Gärung die Zerstörung der Katalase stark beschleunigt wird und in beiden Fällen

mit der Verdünnung des Zymins zunimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1669—70. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

A. Bach, *Einfluſs der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase.* Der von dem Vf. (s. zweitvorhergehendes Ref.) beobachtete hemmende Einfluſs aktiver Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase bei der Zymingärung des Zuckers steht in Widerspruch mit der von BACH u. CHODAT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1756; C. **1903**. II. 233) gemachten Beobachtung, daſs Peroxydase auf die Zers. des H_2O_2 durch die Katalase ohne Einfluſs ist. Vf. hat daher nochmals die Einw. von Peroxydase auf pflanzliche (Zymin) und tierische Katalase (aus Ochsenleber) bei längerer Versuchsdauer u. höherer Temperatur (30°) untersucht. — Hefekatalase wird durch längere Berührung mit aktiver Peroxydase bei 30° nicht gelähmt. — Bei den Verss. mit tierischer Katalase bewirkte die Anwesenheit aktiver Peroxydase eine starke Zunahme der Katalasewirkung. — Die Verss. bestätigen die früheren Beobachtungen; immerhin wird die Zerstörung der Hefekatalase bei der Zymingärung des Zuckers durch die Anwesenheit aktiver Peroxydase beträchtlich beschleunigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1670—72. 12/5. [20/4.] Genf.) SCHMIDT.

E. Pantanelli, *Einfluſs der Kolloide auf die Sekretion und die Tätigkeit der Invertasen.* Unterss. an Hefe, Mucor (stolonifer und Mucedo), Phycomyces nitens ergaben, daſs kolloidale Körper, wie Gelatine, $Si(OH)_4$, arab. Gummi, Pepton, sowohl die Sekretion, als die Wirksamkeit der Invertasen hemmen. Die Viskosität ist nicht der Hauptfaktor bei dieser Beeinflussung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 377—85. [1/4.*] Roma. R. Istit. Botanico.) RONA.

Heinrich Zikes, *Über Anomalushefen und eine neue Art derselben (Willia Wichmanni).* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 97—111. — C. **1906**. I. 1179. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind.) PROSKAUER.

Hans H. Pringsheim, *Über die sogenannte „Bios-Frage" und die Gewöhnung der Hefe an gezuckerte Mineralsalznährlösungen.* Vf. gibt folgende Erklärung für das Verhalten der Hefe auf den nach WILDIERS' „Bios" enthaltenden Nährlsgg.: In Lgg., die organisch gebundene Nährstoffe enthalten, genügt eine Zelle zur Vermehrung, für Nährlsgg. jedoch, die Nährstoffe, mit Ausnahme des Zuckers, nur in mineralischer Bindung enthalten, bedarf es mehrerer oder im Vergleich zu einer vieler Zellen. Der Einfluſs dieser Bindung wird vor allem beim N, auſserdem noch beim Phosphor und Schwefel hervortreten. Vf. erläutert diese These durch die Bindungsverschiedenheit des N. Die Hefe verwendet die Nährstoffe zum Aufbau ihrer Leibessubstanz. Ist N, Phosphor und Schwefel in Form von Eiweiſsabbauprodd., wie Peptonen, vorhanden, dann bedarf sie zum Aufbau ihres Eiweiſses einer geringeren Menge Energie, als wenn sie NH_3-N, den Phosphor und Schwefel mineralischer Salze zum Eiweiſs erheben muſs. Bei gröſserer Impfgabe kann die Hefe auch mineralische Nährstoffe zum Eiweiſsaufbau verwenden; bei geringerer Impfgabe gewöhnt sich die Hefe an die Verarbeitung mineralischer Nährstoffe. Gibt WILDIERS eine geringe Menge einer Hefeabkochung zu einer Nährlsg. mit geringer Impfgabe, dann versorgt er die wenigen Zellen mit den nötigen Mengen organisch gebundener Nährstoffe, die bei gröſserer Impfgabe die absterbenden Zellen überlebenden geliefert hätten. So erklärt sich auch die Beobachtung, daſs zur Hervorrufung des Wachstums es einer geringeren Menge der in Würze vorgezüchteten, als der Preſshefe bedurfte; denn letztere, besonders die nach dem Lüftungsverf. gewonnene, ist sehr arm an N, ja enthält manchmal nur 3%, während in anorganischen, N-reichen Lsgg. gewachsene Hefe weit mehr, bis zu 15%, enthalten kann.

Vf. teilt die Verss. mit, auf die er die vorstehende Theorie stützt, und die die WILDIERSsche und Anderer Beobachtungen erklären. Damit wird die Bioshypothese zu nichte gemacht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 111—19. Göttingen. Landw. bakteriol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Alexander Kossowicz, *Über den Einfluß von Mycoderma auf die Vermehrung und Gärung der Hefen.* I. Mitteilung. Gelegentlich der Nachprüfung der Verss. WILDIERS' über das „*Bios*" (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 106. 731; C. **1903**. II. 475. 1286) ließ sich feststellen, daß Schimmelpilze (Penicillium) im Stande sind, die Gärung kleiner Hefenmengen in mineralischen Nährlsgg., in denen unter sonst gleichen Bedingungen keine äußerlich verfolgbare Gärung (CO_2-Entw.) auftritt, zu begünstigen, daß sie also nach WILDIERS Bios zu erzeugen befähigt sind. LAFAR zog die Beimischung von Mycodermazellen zur Erklärung der verschiedenen Versuchsresultate über die *Biosbildung* heran, wobei auch auf die von WINOGRADSKI an einer Mycodermaart, vom Vf. an einem von LAFAR isolierten, Essigsäure bildenden Sproßpilz gemachten Feststellungen hingewiesen werden konnte, derzufolge Mycoderma, bezw. der hautbildende Sproßpilz in mineralischer Nährlsg. sich kräftig vermehrt. Den noch ausständigen Beweis für diese LAFARsche Anschauung geben die vorliegenden Verss. mit Saccharomyces ellipsoideus I HANSEN, cerevisiae I HANSEN und dem LAFARschen Essigsäuresproßpilz. Die Nährlsg. bestand bei den Verss. mit Sacch. und Mycoderma aus einer Lsg. von je 1 g KH_2PO_4, $MgSO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)HPO_4$, 40 g Handelsraffinade und Spuren von Calciumphosphat im l. destillierten W. Es genügen schon wenige Mycodermazellen, die einer kleinen Hefenmenge beigemengt werden, und die für sich allein nur eine sehr geringe Vermehrung und gar keine äußerlich sichtbare Gärung (CO_2-Entw.) aufweisen, die Vermehrung der Hefe auf mehr als das 1000-fache zu steigern und die Hefe zu kräftiger Gärung mit Gasentw. zu veranlassen. Die Preßhefe und die Weinhefe sind fast immer, die Satzhefen der Brauereien häufig mit Mycodermen verunreinigt. Man wird also kaum fehlgehen, wenn man das Gelingen der PASTEURschen Verss., in mineralischen Nährlsgg. mit NH_4-Salzen als alleiniger N-Quelle kräftige Gärung zu erzielen, auf die Ggw. von geringen Verunreinigungen der verwendeten Hefen mit Mycoderma, bezw. Sproßpilzen, die den NH_4-N direkt ohne Unterstützung anderer Substanzen verarbeiten können, zurückführt. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **9**. 688—92. Mai. Wien. Lab. f. Gärungsphysiol. u. Bakter. K. K. techn. Hochsch.) PROSKAUER.

Viktor K. Russ, *Einiges über den Einfluß der Röntgenstrahlen auf Mikroorganismen.* Die Zeit der Bestrahlung schwankte täglich zwischen $^1/_2$—2 Stdn. u. erstreckte sich auf mehrere Tage; benutzt wurden Kulturen von verschiedenen pathogenen Bakterienarten auf fl. und festen Nährmedien. Die Nährböden wurden durch die Röntgenstrahlen in keiner Weise derart verändert, daß irgend welche Differenzen in Morphologie und Biologie der Bakterien zum Ausdruck kamen. Durch die Bestrahlung, auch bei Anwendung der verschiedensten Methoden, wurden die Mikroorganismen nicht geschädigt. Selbst Keime von sehr geringer Resistenz gegen äußere Einflüsse ertrugen anstandslos eine auch länger währende Exposition. (Arch. f. Hyg. **56**. 341—60. Wien. Bakter. Lab. d. K. u. K. Militärsanitätskomitees.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max Rubner, *Untersuchungen über die Erwärmung poröser Objekte durch gesättigte Wasserdämpfe bei künstlich erniedrigter Siedetemperatur.* Nach einer allgemeinen Erörterung über Dampfdesinfektion zeigt Vf., daß die Erwärmung von

Objekten nicht nur nicht im Vakuum langsamer, sondern geradezu sogar schneller verläuft, woran die Reinheit des Dampfes im allgemeinen und die hygroskopischen Eigenschaften der Stoffe im speziellen beteiligt sind. Es empfiehlt sich, die gesättigten Dämpfe des partiellen Vakuums auch zur Desinfektion heranzuziehen, denn sie genügen für die vegetative Form vieler Organismen zweifellos an Tötungskraft, und die Durchdringungszeit der Objekte läßt nichts zu wünschen übrig. (Arch. f. Hyg. **56**. 209—40. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Die wissenschaftlichen Grundlagen einer Desinfektion durch vereinigte Wirkung gesättigter Wasserdämpfe und flüchtiger Desinfektionsmittel bei künstlich erniedrigtem Luftdruck.* Vf. erörtert an der Hand von Verss., die unter seiner Leitung von E. MAYER angestellt waren, den Gedanken, gesättigte Dämpfe von niedriger Temperatur (65—75°) durch die Beimischung von Carbolsäure oder CH_2O für die Desinfektion zu verwenden. Aus den Verss. über die Beziehungen zwischen Konzentration der verdampfenden Lsg. und ihres Dest. bei gewöhnlichem Druck, Verss., die mit CH_2O, Carbolsäure, SO_2 ausgeführt wurden, ist zu ersehen, daß man bei Anwendung der Desinfektionsmittel nicht beliebige Temperaturen anwenden kann, sondern bei einigen mit Varianten des Kp. von erheblicher Größe wird rechnen müssen. Die Dämpfe können sehr reich an wirksamer Substanz sein, dagegen bedürfen die gasförmigen Desinfektionsmittel, um einen gleichmäßigen Desinfektionsstrom zu geben, sehr sorgfältiger Überwachung. Schließlich werden noch die Resultate bei künstlicher Erniedrigung des Kp. und beim Durchblasen von Wasserdampf durch die Lsgg. von Desinfektionsmitteln mitgeteilt. (Arch. f. Hyg. **56**. 241—79. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Bodo Schmidt, *Untersuchungen über den bakterientötenden und gärungshemmenden Einfluß des haltbaren 3% chemisch-reinen, Merckschen Wasserstoffsuperoxyds, unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Mundspülwasser.* Durch Spülen der Mundhöhle wurde sowohl durch die 3%ige, wie durch 1%ige H_2O_2-Lsg. (Perhydrol MERCK) die Keimzahl bedeutend herabgesetzt. Bei Reinkulturverss. wurden durch die 1%ige Lsg. verschiedene Arten von Bakterien in stark kons. Aufschwemmungen in physiologischer NaCl-Lsg. schon nach 1—3 Minuten in der Zahl stark verringert und nach 5—10 Minuten völlig vernichtet. Von Weinhefe und Rosahefe waren allerdings nach 25 Min., und von einem virulenten Staphylococcus pyogenes aureus nach 1 Stde. eine Anzahl Keime noch nicht vernichtet. Bei den gleichen Verss. mit der 2%ig. Lsg. erfolgte schon nach ½ Min. eine Verringerung und nach 3—10 Min. völlige Abtötung der Bakterien. Rosahefe u. der Staphylococcus wurden erst nach 15 Min. vernichtet, Weinhefe noch nicht nach 20 Min. Die 3%ige Lsg. verminderte die Mehrzahl der Bakterien schon nach ½—5 Min., während Weinhefe noch mit einigen Exemplaren nach 10 Min. widerstand. Der virulente Staphylococcus wurde durch die 3%ige Lsg. auch in Bouillonkulturen abgetötet. In den Mund genommene Reinkulturen des Bac. acidi lactici wurden durch Spülen mit 1- u. 3%ig. Lsgg. schon nach 3—5 Min. zum großen Teil getötet. Endlich wirkte das Präparat in noch viel geringeren Konzentrationen entwicklungs- und gärungshemmend, wie Reinkulturverss. mit Weinhefe u. Bac. acidi lactici u. Verss. mit einem Brotspeichelgemisch im Munde u. im Reagensglase gezeigt haben. (Hygien. Rdsch. **16**. 517—28. 15/5. Halle a/S. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

K. Helle, *Über den Einfluß der Milchkontrolle auf die Beschaffenheit der Milch in Graz.* Vf. zeigt, wie unter dem Einflusse der Kontrolle sich die Milch in Graz verbessert hat. U. a. betrug der Fettgehalt der Milch aus kleineren Geschäften im Jahre 1905 zwischen 2,8—4,5%, im Mittel 3,54%, wogegen er 1898: von 1—3,5%,

im Mittel 2,6%, 1901: 1,2—4,1%, im Mittel 2,9% betrug. Er betont, daſs sich diese Kontrolle nicht nur auf die vorgenommenen Fälschungen, sondern auch auf den Transport, die Beschaffenheit der Transportgefäſse etc. zu erstrecken hat. (Arch. f. Hyg. **56**. 205—7. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSK.

M. Kaiser, *Über die Häufigkeit des Streptokokkenbefundes in der Milch.* Unter den Milchproben von Graz und dessen Umgebung, die in der Zeit vom 22/11. 1904 bis 27/4. 1905 entnommen waren, fand Vf. in 76,6% Streptokokken durch das kulturelle Verf. Damit sind die Angaben PETRUSCHKYs über das häufige V. von Streptokokken in der Milch vollauf bestätigt. (Arch. f. Hyg. **56**. 1—89. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. der staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSKAUER.

Paul Th. Müller, *Über die Streptokokken in der Milch.* Vf. untersuchte die in der Milch vorhandenen Streptokokken (vgl. vorsteh. Ref.) darauf, ob sie sich von den bei pathologischen Prozessen vorkommenden durch die neueren biologischen Differenzierungsmethoden, speziell die Agglutinationsrk. u. die hämolytische Wirksamkeit, als verschieden erweisen. Es wurde festgestellt, daſs zweifellos unter den Milchstreptokokken solche vorhanden sind, welche den pathogenen Arten, mit denen die zur Prüfung dienenden Immunsera bereitet waren, sehr nahe stehen. Die hier beschriebenen 3 hochagglutinierten Stämme von Milchstreptokokken waren die einzigen, die Hämolysine produzierten; es bestand daher noch in einer zweiten wichtigen Eigenschaft volle Identität mit den hochvirulenten pathogenen Stämmen. Zusammen mit den Befunden PETRUSCHKYs beweisen diese Verss., daſs wirklich in der Milch pathogene Streptokokken vorkommen. (Arch. f. Hyg. **56**. 90—107. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. der staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSKAUER.

Paul Th. Müller, *Die Reduktionsprobe, ein Mittel zur Beurteilung des Frischezustandes der Milch.* In ähnlicher Weise wie SMIDT (Hygien. Rdsch. **14**. 1127; C. **1905**. I. 278; vgl. auch: E. SELIGMANN, Z. f. Hyg. **52**. 161; C. **1906**. I. 772) ging auch Vf. bei seinen Unterss. vor. Je 2 ccm keimarmes oder steriles Leitungswasser wurden mit 2 ccm der zu prüfenden Milch vermischt, und aus dieser Mischung wurden dann verschiedene Verdünnungen bis 1:8 hergestellt. In jedes Röhrchen kamen 0,2 ccm Methylenblaulsg., die durch 100-fache Verdünnung der von NEISSER u. WECHSBERG (Münch. med. Wchschr. **48**. Nr. 37) für die Bioskopie empfohlenen alkoh. Stammlsg. hergestellt war. Der Luftabschluſs wurde durch eine 2 cm hohe Schicht von Paraffinöl herbeigeführt. Die Proben, die in Reagensgläschen enthalten waren, wurden bei 37° gehalten u. von Zeit zu Zeit beobachtet.

Frisch gemolkene, in reinlicher Weise gewonnene Milch besaſs eine Reduktionszeit von 10, 12 und noch mehr Stunden, Milch, welche zu kalter Jahreszeit in der Frühe von Milchbauern ins Haus gestellt wurde, eine solche von 6½—9 Stunden; diejenige, welche zu kalter Jahreszeit im Laufe des Vormittags vom Greifsler geholt wurde, reduzierte nach 5—6 Stdn., bei warmer Witterung schon nach 1—2¾ Stdn. Nachmittags vom Greifsler geholte Milch reduzierte in der kalten Jahreszeit nach ¾—3 Stdn. und in der warmen nach 20 Minuten bis 1 Stde. Bei höherer Temperatur aufbewahrte Milch zeigte eine raschere Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit als gekühlte Milch. Geronnene Milch entfärbt Methylenblau schon nach wenigen Minuten; beim längeren Stehen nimmt jedoch deren Reduktionsgeschwindigkeit allmählich wieder ab. Am Ende der Inkubationsperiode (SOXHLET) beträgt die Reduktionszeit ungefähr 1 Stunde. Zusatz geringer Mengen sauer gewordener Milch zu frischer hat eine bedeutende Abkürzung der Reduktionszeit zur Folge, ebenso derjenige geringer Mengen Kuhkot oder Stallmist zu reinlich gemolkener Milch. Die gleiche Wrkg. hat Passage der Milch durch mehrere Milcheimer.

Zusatz von $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 zu saurer Milch bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk. ist ohne Einfluſs auf die Reduktionsgeschwindigkeit oder vermehrt sie sogar etwas. Wenn man Na_2CO_3 zu keimarmer Milch hinzufügt, so kann dadurch eine Hemmung der Reduktionsvorgänge bedingt oder die Reduktionszeit beträchtlich erhöht werden. Ist jedoch durch Säureproduktion die Rk. solcher Milch neutral geworden, so geht auch die Reduktion ungehindert vor sich. Die Reduktionsprobe gibt somit auch bei mit Na_2CO_3 versetzter Milch zuverlässige Resultate, wenn darauf geachtet wird, daſs dieselbe nur dann angestellt werden darf, wenn es sich um Milch von saurer oder neutraler (amphoterer), nicht aber von alkal. Rk. handelt. Zusatz von Antisepticis, wie Borsäure, Salicylsäure, CH_2O, hemmt oder vernichtet die Reduktionskraft der Milch. Milch, die 15—30 Minuten lang auf 100° erhitzt wurde, zeigt nur sehr geringe Reduktionsgeschwindigkeit, die jedoch bei längerer Aufbewahrung, besonders bei höherer Temperatur (37 u. 32°) allmählich wieder ganz beträchtlich ansteigt.

Am Schlusse gibt Vf. an, wie man die Reduktionsprobe im Haushalte verwenden kann. (Arch. f. Hyg. **56**. 108—204. Graz. Hyg. Inst. d. Univ. u. d. staatl. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSKAUER.

A. Hamm, *Über die sogenannte Bräune des Rotweins.* Zur Unters. eingesandter Rotwein war befallen von der sogenannten „Bräune"; diese wird bekanntlich durch ein im gebräunten Weine reichlich vorhandenes oxydierendes Ferment ausgelöst. Die Vermutung, daſs diese *Önoxydase* von Mikroorganismen abgeschieden werde, hat sich nicht bestätigt. Es konnten zwar aus dem Bodensatze des erkrankten Weines vier Bacillenarten herausgezüchtet werden, die alle in einem bis zu 15% A. enthaltenden Kulturmedium noch Wachstum zeigten, aber die mannigfachen Verss., mit ihnen bei gesundem Wein die typischen Krankheitserscheinungen hervorzurufen, schlugen durchaus fehl. Dagegen sprach die Geschichte des hier untersuchten kranken Weins dafür, daſs die *Botrytis cinerea bei der Bildung der Önoxydase* eine ausschlaggebende Rolle spiele; in prophylaktischer Hinsicht muſs auf die Ausmerzung schimmliger Trauben unbedingt Gewicht gelegt werden. — Die Bräune des Rotweins läſst sich durch Pasteurisieren und Behandeln des Weins mit SO_2 erfolgreich bekämpfen. (Arch. f. Hyg. **56**. 380—91. Straſsburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol.) PROSKAUER.

Fr. Kutscher, *Über Liebigs Fleischextrakt.* (Mitteilung II.) In Forts. seiner Unters. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 528—37; C. **1906**. I. 152 u. Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 504—8; C. **1905**. II. 1549) LIEBIGs Fleischextrakt in seine Einzelbestandteile zu zerlegen, fand Vf., daſs die Zus. derselben keine gleichmäſsige ist. An Stelle des Neosins erhielt er Basen, welche durch ihre sl. Goldsalze abgeschieden wurden. Zunächst fand er Neurin u. in einer späteren Fraktion das Cholin, welche beide durch Analyse, ersteres auſserdem durch Tierversuch identifiziert werden.

Im Anschluſs daran, gibt er das Verhalten des Oblitins, Novains und des Ignotins zu den verschiedenen Alkaloidreagenzien an:

I. **Oblitinchlorid**, lange, glänzende, durchsichtige, hygroskopische Nadeln, gibt weder mit Pikrinsäure, noch mit Kaliumkadmiumjodid noch mit Kaliummerkurijodid eine Rk.; durch Kaliumwismutjodid scheiden sich allmählich glänzende, zinnoberrote Nadeln ab, swl. in k. W., durch h. W. zersetzlich; Platinchlorid gibt in alkoh. Lsg. ein in k. W. sl., in h. W. ll., in A. unl. Platinat; Goldchlorid gibt in 30%ig. Lsg. Fällung in k. W. sl., in h. W. ll., beim Erkalten hellgelbe, glänzende Blätter, welche in A. l. sind.

II. **Novainchlorid** gibt mit Pikrinsäure oder mit Kaliumkadmiumjodid keine Rk.; mit Kaliummerkurijodid weiſse Fällung, l. im Überschuſs; Kaliumwismutjodid

gibt die gleiche Rk. wie mit Oblitinchlorid. Platinchlorid fällt in alkoh. Lsg. amorphes Platinat, sll. in k. und h. W.; Goldchlorid in 30%ig. Lsg. gibt in konz. Lsg. ein Öl, welches bald kristallisiert.

III. Ignotin, mit Salzsäure schwach angewärmt, gibt nur mit Kaliumwismutjodid bei vorsichtigem Zusatz eine Trübung, aus welcher sich allmählich granatrote Platten abscheiden; Überschufs des Reagens löst die Trübung wieder. Die anderen Reagenzien geben keine Rk.

Verss., das Ignotin als Harnstoff oder Imidoharnstoffderivat zu charakterisieren, gaben nur ein negatives Resultat. Physiologisch wirkte Ignotin nicht, Oblitin und Novain rufen bei Mäusen und Katzen eigenartige Krankheitserscheinungen hervor. Im Harn u. Kot der Katze wurde Novain als Spaltungsprod. des Oblitins gefunden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 582—84. 15/5. Marburg. Phys. Inst.) DITTRICH.

R. Racine, *Zwiebackextrakt.* In Sanitäts-Kinder-Nährzwiebackextrakt wurde Seife gefunden, und in der Gerichtsverhandlung stellte es sich heraus, dafs Zusätze von Seife bei der Zwiebackfabrikation am Niederrhein u. in Holland üblich seien, um eine Nachgärung des Zwiebackteiges im Ofen zu verhüten und damit ein besseres Ausfüllen der Form zu erzielen. Vf. untersuchte schon vor 3 Jahren derartige Extrakte angeblich holländischen Ursprungs und fand in zweien von ihnen ebenfalls zum Teil recht erhebliche Mengen Seife. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 166—67. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.].) DITTRICH.

A. Beythien, *Über den Pottaschegehalt der aufgeschlossenen Kakaopulver des Handels.* Die von den Fabrikanten benutzte Behandlung mit Pottasche, das sog. Aufschliefsen, dient dazu, dem Kakao die Eigenschaft einer gleichmäfsigen Verteilung und besseren Suspension im W. zu verleihen. Um über die Höhe des Kaliumcarbonatzusatzes Klarheit zu erhalten, besonders mit Rücksicht auf verschiedene Widersprüche, welche sich ergeben hatten, untersuchte Vf. ein grofse Anzahl Kakaoproben auf den Gehalt an Mineralstoffen u. W. l. Alkalität. Aus der Alkalität läfst sich die zugesetzte K_2CO_3-Menge berechnen, doch mufs man für den Pottaschegehalt der Kakaoschalen selbst einen Abzug von 1% machen; jedoch ist dies zu niedrig, da bis zu 2% gefunden wurden. Bei den Unterss. ergab es sich, dafs bei Abzug von 1% ein grofser Teil (36%) der untersuchten Kakaoproben einen 2% übersteigenden K_2CO_3-Zusatz erhalten haben mufsten, während bei Abzug von 2% keine übermäfsig alkalisiert erschien; der von der Zollbehörde zugelassene Zusatz von 3% K_2CO_3 wurde selbst bei 1% Abzug nirgends überschritten. Ein Nachweis von K_2CO_3 ist also nach den bisherigen Erfahrungen auf diesem Wege nicht möglich. — Dagegen scheint die Unters. der Kakaoasche grofse Anhaltspunkte zu geben; denn nach den Erfahrungen des Vfs. ist der Kaliumgehalt viel konstanter, und ein Pottaschezusatz ist viel leichter durch die erhebliche Erhöhung des K-Gehaltes zu bemerken. (Pharm. Centr.-H. **47**. 453—58. 7/6. [Mai.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt.) DITTRICH.

W. Bremer, *Über die Einwirkung von Müllereierzeugnissen auf Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. sucht das Sauerstoffabspaltungsvermögen der einzelnen Mehlsorten durch H_2O_2 zur Best. ihrer Backfähigkeit zu verwerten, da ein hierzu geeignetes Verf. bis jetzt fehlt. Er behandelte sowohl Mehl wie Kleie und wss. Auszüge davon mit H_2O_2 in verschiedener Konzentration u. bestimmte den entwickelten Sauerstoff gasanalytisch u. durch Gewichtsverlust; eine Regelmäfsigkeit in den erhaltenen Zahlen konnte aber bisher nicht gefunden werden. Bemerkenswert ist es jedoch, dafs Zusätze von chemischen Reagenzien zu den wss. Auszügen wie Sublimat, Salzsäure oder auch A. die Sauerstoffentw. vollständig oder in erheblichem Mafse hin-

dern können. Diese Erscheinungen haben Ähnlichkeit mit der Wirkung der Pflanzendiastase, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzt, H_2O_2 zu zerlegen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 569—77. 15/5. Dresden-Plauen. Lab. d. Hofmühle v. THEODOR u. ERWIN BIENERT.) DITTRICH.

Hensel & Prinke, *Über Citronensaft.* Säfte von Citronen der letzten Ernte, welche von den Vff. selbst gepreſst waren, erwiesen sich gehaltreicher als sicilianische. Offenbar hängt dies damit zusammen, daſs die Früchte infolge des langen Transportes eintrocknen, und daſs an und für sich bessere Qualitäten verwendet werden als in Sicilien. — Um die dem Natursaft anhaftenden Fehler, wie geringe Haltbarkeit, Farben- u. Geschmacksveränderungen zu beseitigen, versetzen Vff. den frischen Saft mit 6,5 % A., welcher nach Gerichtsentscheidung bis zu 10 % nicht zu deklarieren ist; andere Konservierungsmittel, wie Zucker, müssen dagegen angegeben werden. (Pharm. Zeitung **51**. 479. Görlitz. 30/5.) DITTRICH.

R. Racine, *Kunstmilch.* Ein unter dem Namen „Kunstmilch" den Bäckern als Ersatz von Milch angebotenes Prod. erwies sich in seiner konzentrierten Form als eine aus Mischung von Invertzuckersirup und Sesamöl mit Hilfe eines emulgierenden Eiweiſsstoffes hergestellt, welche mit W. ein milchartiges Prod. lieferte. Der Nährwert dieser Kunstmilch ist infolge des niedrigen Zucker- u. Eiweiſsgehaltes u. Mangels der wichtigen Milchsalze ein erheblich geringerer als von Kuhmilch. Infolge des Sesamöls, welches auch zur Margarine Verwendung findet, dürfte aber der Nachweis in Backwaren ein ziemlich schwieriger sein. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 167 bis 168. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.].) DITTRICH.

R. Racine, *Kreide zur Mehlfälschung.* Im Gelsenkirchener Industriebezirk wurde den Müllern ein angeblich vegetabilischer Zusatz zu Mehl aus Holland angeboten; derselbe erwies sich als gemahlene Kreide. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 168. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.].) DITTRICH.

R. Racine, *Kaseïn als Verfälschungsmittel für Butter.* Neuerdings kommt von Holland Butter in den Verkehr, welche durch W., Kochsalz und Kaseïn verfälscht ist. Das letztere, sowie das W. sind leicht zu erkennen, da sich ein starkes Gerinnsel von Kaseïn und W. in der geschmolzenen Butter bemerkbar macht. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 169—70. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.].) DITTRICH.

P. Schürhoff, *Über einige Verfälschungen von Drogenpulvern.* In mehreren Fällen war *Weizenstärke* durch Maisstärke ersetzt worden. Eine Verfälschung von pulverisierter *Ipecacuanhawurzel* bestand aus Dextrin. In pulverisierter *Ensianwurzel* wurden häufig Steinzellen aufgefunden. *Zitwersamen* enthielten 40—50 % Senfmehl, dem das fette und äth. Öl entzogen war. Das von der Deutschen Edelgewürzgesellschaft in Frankfurt a/M. unter der Bezeichnung „*Suppenkönigin*" in den Handel gebrachte Gewürz erwies sich als ein Gemisch von Pfeffer mit Steinnufsmehl, Kartoffelmehl, Reismehl, Zimt, Sägemehl von Fichtenholz und Mais. (Pharm. Zeitung **51**. 479. 30/5. Göttingen.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Paul Arauner, *Medizinalweine.* Vf. erörtert die Frage, welche Weine mit Fug und Recht als Medizinalweine bezeichnet werden dürfen, und beantwortet sie dahin, daſs nur solche Weine, welche die zurzeit nichts weniger als zweckentsprechen-

den, dafür aber sehr verbesserungsbedürftigen Anforderungen des D.A.B. erfüllen, diese Bezeichnung tragen dürfen, während alle anderen als Dessertweine zu bezeichnen seien. (Pharm. Zeitung **51**. 459—60. 23/5. Kitzingen a/M.) DÜSTERB.

Ernst Weiſs, *Über Chinaextrakte, mit besonderer Berücksichtigung der Glycerinbestimmung in Extr. Chinae fluid.* Vf. hat aus einer den Anforderungen des österreichischen Arzneibuchs entsprechenden Chinarinde eine Tinktur, ein trocknes, ein fl. alkoh. und ein offizinelles Fluidextrakt dargestellt und diese Präparate, sowie 6 trockne Extrakte des Handels, ein Chinaextrakt Nanning u. ein aus einer Wiener Apotheke stammendes Fluidextrakt daraufhin untersucht, wieweit sie den an sie gestellten Ansprüchen entsprechen, u. wieweit die zur Darst. verwendeten Drogen ausgenutzt werden. Bei der Tinktur ist Vf. mit der erreichten Ausnutzung der Rinde im allgemeinen zufrieden. Das trockne Extrakt ist nach Ansicht des Vfs. überhaupt kein zeitgemäſses, das fl. alkoh. Extrakt wegen des geringen Alkaloidgehaltes und seiner schlechten Haltbarkeit ein ungeeignetes Präparat. — Die Best. des Glycerins im Fluidextrakt führte Vf. nach der Methode von ZEISEL aus, nachdem zuvor die störenden Substanzen durch Bleiessig und eine mit HJ angesäuerte KJ-HgJ_2-Lsg. entfernt worden waren. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 267—70. 19/5. 279 bis 281. 26/5. [24/4.*].) DÜSTERBEHN.

E. Wörner, *Ovogal, ein neues gallentreibendes Mittel.* Unter dem Namen „Ovogal" wird von J. D. RIEDEL, A.-G., Berlin, eine vom Vf. nach einem patentierten Verf. dargestellte Verb. von Gallensäuren mit Eiweiſs in den Handel gebracht, der die üblen Nebenwrkgg. der gallensauren Salze fehlen. Grünlich gelbes Pulver, unl. in W., verd. SS., Ä., Chlf., Bzl., Fetten, A. und Aceton, l. in Alkalien unter Spaltung in seine Komponenten, gibt an A. und Aceton bei längerer Einw. geringe Mengen von Gallensäure ab. Zur Identifizierung des Ovogals dienen die Rkk. seiner Bestandteile. (Pharm. Zeitung **51**. 460. 23/5.) DÜSTERBEHN.

P. Adam, *Flüssiges Kresylolnatrium oder konzentrierte alkalische Kresylol- oder Kresollösung.* Ein Gemisch von gleichen Teilen Steinkohlenteerkresol und Natronlauge, welches zur Darst. der desinfizierenden Kresollsgg. (vgl. J. Pharm. Chim. [6] **22**. 145; C. **1905**. II. 845) dient. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 517. 1/6.) DÜSTERB.

Welmans, *Über das sogenannte „Jodoformium liquidum".* Vf. weist darauf hin, daſs das Jodoformium liquidum von BLANCHI (Boll. Chim. Farm. **44**. 702; C. **1905**. II. 1817) seiner Darstellungsweise nach kaum mehr als Spuren von Jodoform enthalten kann und daher seinen Namen mit Unrecht trägt. Das Präparat enthält in unverdünntem Zustande 7,5—8%, nach der Verdünnung mit W. auf 500 ccm nach HELFRITZ (Apoth.-Ztg. **21**. Nr. 33) noch 2,4% freies Alkali, es ist also für dermatologische Zwecke nicht geeignet. (Pharm. Zeitung **51**. 436—37. 16/5. Köln. Chem. Fabr. KREWEL & Cie.) DÜSTERBEHN.

Vigneron, *Beitrag zur Kenntnis der Jodtanninfrage.* (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] **21**. 538; C. **1905**. II. 161.) Es werden den Apothekern seit einiger Zeit Extrakte unter der Bezeichnung: „Jodtannine für Sirup u. Wein" angeboten, welche angeblich durch einfaches Mischen klare, den Anforderungen des Arzneibuches entsprechende Präparate liefern. Bezüglich des Sirups hat Vf. festgestellt, daſs ein reines Tannin, wie es z. B. die Weinhändler der Champagne verwenden, dem Tannin von PELOUZE vorzuziehen ist. Hinsichtlich des Weines hat Vf. jedoch ein Präparat von den eingangs erwähnten Eigenschaften nur dann erhalten können, wenn er eine konz. Jodgallussäurelsg. mit sehr geringen Zusätzen von Glycerin u.

Citronensäure benutzte. Zur Unterscheidung einer Jodtannin- von einer Jodgallussäurelsg. leistet nitrithaltige HNO_3 mit darauffolgendem Zusatz von KCN gute Dienste; erstere wird unter reichlicher Abscheidung eines gelblichweifsen Nd. erst rot, dann gelblich gefärbt, letztere ohne B. eines Nd. lediglich rot gefärbt. — Man ist nicht berechtigt, ein Jodgallussäurepräparat mit Jodtannin zu bezeichnen, und andererseits Jodtannin durch Jodgallussäure zu ersetzen, was beim Jodtanninsirup schon durch die abweichende Färbung des Jodgallussäuresirups ins Auge fallen würde. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 469—71. 16/5. La Fère.) DÜSTERBEHN.

R. Thal, *Über das Tannalbin.* Vf. hat neuerdings 5 Proben Tannalbin von KNOLL (I.), 5 Proben Tanninalbuminat von HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. (II.), 4 Proben von SCHWEICKERT u. FRÖHLICH (III.), 3 Proben von MANDUCK, Warschau (IV.) und je eine Probe von KLEINWORT und HOFFMANN, Hamburg (V.) und von unbekannter Herkunft (VI.) auf ihren Gehalt an W., Asche, Eiweifs und Unl. in künstlichem Magensaft nach den Angaben von TAMBACH (Pharm. Centr.-H. **38**. 827; C. **98**. I. 222) untersucht und folgendes gefunden. Die Bestst. der Asche, des Eiweifses und des Unl. beziehen sich auf Trockensubstanz:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
W.	7,32— 8,85	9,95—10,56	7,89— 8,76	9,98—10,54	11,20	10,22
Asche . . .	0,45— 0,68	0,52— 0,87	0,59— 0,70	0,78— 0,81	0,50	0,31
Eiweifs . .	51,82—55,97	59,05—63,65	53,16—54,32	54,64—56,76	68,40	58,00
Unl. . . .	25,05—37,24	60,04—61,83	59,86—60,24	42,19—43,37	8,09	—

Die Farbe der verschiedenen Proben wechselte von Hellgelb bis Kaffeebraun. Mit Ausnahme einer Probe von III. u. der 3 Proben von IV., die einen schwachen, undefinierbaren Geruch aufwiesen, erfüllten alle Proben bezüglich der qualitativen Rkk. die von TAMBACH aufgestellten Prüfungsbedingungen.

Vom rein chemischen Standpunkte aus dürfte den Präparaten II. und III. gestattet sein, mit dem KNOLLschen Prod. in Konkurrenz zu treten. — Auf Grund der erhaltenen Untersuchungsresultate fordert Vf. als Maximalgrenze für den Wassergehalt 11%, für den Aschegehalt 1%, für den Eiweifsgehalt 65%, ferner als Minimalgrenze für den Eiweifsgehalt 48%, für den Gehalt an Unl. 25%. Die Werte für den Gehalt an W., Asche und Unl. beziehen sich auf die bei 100° getrocknete Substanz. (Apoth.-Ztg. **21**. 410—11. 23/5. Chem. Abt. des Lab. beim militair-med. gelehrten Komitee d. Kais. russ. Kriegsministeriums.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, *Über die Beziehung zwischen den Veränderungen der Absorptionsbanden der Kristalle im magnetischen Felde und dem magnetischen Drehungsvermögen.* Der Vf. hat gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 775. 874; C. **1906**. I. 1482. 1709), dafs die Absorptionsbanden von *Xenotimkristallen* sich verhalten, als ob sie teils von Schwingungen positiver, teils von solchen negativer Elektronen herrühren. In Übereinstimmung hiermit steht der Sinn des magnetischen Drehungsvermögens von Xenotim für diese beiden Arten von Banden. Ferner beschreibt der Vf. Verss., die anormale Dispersion und die zirkulare magnetische Doppelbrechung am Xenotim sichtbar zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1144—46. [21/5.*].) SACKUR.

E. H. Büchner, *Ein Mineral, das die Entladung eines Elektroskops verlang-*

samt. Während bekanntlich radioaktive Stoffe die Eigenschaft haben, die Luft für Elektrizität leitend zu machen und ein geladenes Elektroskop zu entladen, hat Vf. für ein Mineral, das im südlichen Norwegen gefunden und für radiumhaltig angesehen worden war, gefunden, daſs es die Entladung eines Elektroskops verzögerte. Der verzögernde Einfluſs des Minerals scheint mit der Zeit abzunehmen und macht schlieſslich sogar der gewöhnlichen Entladungsbeschleunigung Platz. Zur Erklärung wird man annehmen können, daſs schon von Anfang an beide Einflüsse wirksam sind, daſs von der radioaktiven auf den Wandungen des Elektroskops eine induzierte Aktivität verursacht wird, die schlieſslich den verzögernden Einfluſs des Minerals zudeckt. Daſs es sich dabei nicht um eine dauernde Veränderung des Minerals handelt, geht aus erneuten Verss. hervor, bei denen dasselbe Mineral nach 24 Stdn. immer dieselbe Verzögerung der Entladung bewirkte. Die Aufstellung einer Hypothese, wonach das Mineral positiv geladene Teilchen aussendet, wird durch sein gleiches Verhalten gegen das positiv oder negativ geladene Elektroskop ausgeschlossen. Die Nähe von Ra-haltigen Lagg. lieſs das Mineral seine Wirksamkeit einbüſsen und brachte es sogar dahin, daſs es die Elektroskopentladung beschleunigte. Als man es aber eine Woche in Ra-freie Umgebung brachte, kam es wieder in seinen alten Zustand. Bemerkenswert ist noch, daſs die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops nach Herausnahme des Minerals dieselbe blieb, wie während der letzten Messung der Radioaktivität des Minerals. (Chemisch Weekblad **3**. 325—28. 26/5. [5/4.*] London. Univ. College.) LEIMBACH.

Franz Kretschmer, *Die Leptochlorite der mährisch-schlesischen Schalsteinformation.* Nachträge und Ergänzungen zu Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 195 bis 204; C. **1905**. I. 1427. Als *Moravit* wird ein Leptochlorit von Popenried bezeichnet, welcher eisenschwarze, schimmernde bis schwach glänzende, eisenarme MM. von lamellarem, kleinblätterigem bis kleinschuppigem, thuringitähnlichem Gefüge bildet. Strich dunkelrauchgrau, Härte 3,5, D. 2,38, vollkommene Indifferenz gegen die Magnetnadel. Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O + Na_2O	P_2O_5	C (Graphit)	H_2O
49,30	22,71	5,04	13,99	Sp.	1,82	1,10	Sp.	0,55	4,95,

demnach Alumoeisenoxydulsilikat nach der Formel $7SiO_2 \cdot 2(Al,Fe)_2O_3 \cdot 2(Fe,Mg)O \cdot 2H_2O = H_4(Al,Fe)_4(Fe,Mg)_4Si_7O_{34}$. Negative Doppelbrechung. Thuringit u. Moravit dürften selbstständige Leptochlorite der Lagerstätte sein, Stilpnochloran und Stilpnomelan aber epigenetische Umwandlungsprodd. darstellen. Im Ottilienhauptlager wurden in neuerer Zeit echte Pseudomorphosen von Thuringit nach Calcit aufgefunden. Bezüglich der Analysen des Magnetits von Gobitschau u. mehrerer Thuringitvarietäten des Schalsteinzuges Sternberg-Bennisch, sowie der geologischen und bergbaulichen Verhältnisse sei auf das Original verwiesen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 293—311. 15/5. Sternberg.) HAZARD.

O. Stutzer, *Die Eisenerzlagerstätte „Gellivare" in Nordschweden.* Erze (Magnetit und Apatit) sind geschiefert, und zwar herrscht ostwestliches Streichen bei steil südlichem Fallen. So weit die Unterss. reichen, entspricht das Lager bis auf die Textur dem von Kiirunavaara, ist also metamorphosiert u. ursprünglich epigenetisch, nämlich eine nach oben gewanderte magmatische Ausscheidung mit starker seitlicher Imprägnation (vergl. Z. f. prakt. Geologie **14**. 65; C. **1906**. I. 1113). (Z. f. prakt. Geologie **14**. 137—40. 11/5. Freiberg.) ETZOLD.

O. Stutzer, *Die Eisenerzlagerstätten bei Kiruna.* Vf. sucht seine Auffassung der Lagerstätte als magmatisch-epigenetisch (Z. f. prakt. Geologie **14**. 65; C. **1906**.

I. 1113) durch die Beschreibung einer bei Luossavaara gefundenen Breccie weiter zu stützen. In letzterer werden Porphyrklumpen von hellem Apatit umgeben, den weiterhin Magnetit umkränzt, um wieder von Apatit als Grundmasse gefolgt zu werden. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 140—42. 15/5. Freiberg.) ETZOLD.

F. v. Fircks, *Über einige Erzlagerstätten der Provinz Almeria in Spanien.* Eine kurze Beschreibung der geologischen und mineralogischen Verhältnisse der Bleiglanz-, Kupfererz-, Eisenerzlagerstätten der Sierra de Bédar u. Coscojares, der silberreichen Bleiglanzgänge und Eisenspatvorkommen der Sierra de Almagrera u. der Silber- und Eisenerze von Herrerias. Bezüglich der Genese kann auf PILZ (Z. f. prakt. Geologie **13**. 385; C. **1906**. I. 271) verwiesen werden. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 142—50. 15/5.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Die fossilen Kohlen.* Redner bespricht in dem Vortrag (vor dem oberschlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker) Zus., chemische u. geologische Natur und Entstehung der Kohlengesteine, die „Umwandlungstheorie", das verschiedenartige und charakteristische Verhalten von Stein- und Braunkohle gegenüber h. KOH und besonders gegenüber verd. HNO_3 (vgl. Österr. Z. f. Berg-Hütt. **1903**. 310; C. **1903**. II. 147; vgl. auch DONATH und BRÄUNLICH, Chem.-Ztg. **28**. 180. 953; C. **1904**. I. 1032; II. 1755) und kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Braun- u. Steinkohle sind durchaus, zumindest in der überwiegenden Anzahl ihrer Typen, vollständig voneinander verschieden. — 2. Braunkohle kann weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses, noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen. — 3. Die chemische Zus. des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als desjenigen, dem die Steinkohle entstammt. — 4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit grofser Wahrscheinlichkeit sagen läfst, dafs das Urmaterial der Steinkohle entweder gänzlich ligninfrei oder zumindest sehr arm an Lignin war, dagegen stets gewisse u. mitunter gröfsere Mengen von Proteïnstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt. — 5. Bei der B. der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Druckdestillation mitgewirkt, von deren Prodd. ein grofser Teil sich im polymerisierten u. kondensierten oder anders chemisch umgeformten Zustande in der Steinkohle neben den anderen Kohlungsprodd. findet. — 6. Die bei manchen Steinkohlen besonders stark auftretende Eigenschaft des Backens rührt zum Teil von diesen gewissermafsen pechartigen Prodd. der Steinkohle, sowie andererseits von den Abbauprodd. der Proteïnstoffe des ursprünglichen Materials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie insbesondere mit dem Gehalt an organischem oder Konstitutionsschwefel zusammenhängen, so dafs die Summe der beiden auch zum Teil mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht.

Aus den Einzelheiten seien herausgehoben: Im allgemeinen steigt der N-Gehalt der Kohle mit dem Alter u. erreicht in Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens u. Englands das Maximum von 1,75—2%. — Beim starken *Erhitzen* einer grofsen Anzahl natürlicher und künstlich erzeugter *organischer Körper unter Luftabschluſs* zeigen pechartige Destillationsrückstände (eigentliche künstliche Peche), natürliche Bituminifikationsprodd. (Naturasphalt) u. speziell Proteïnsubstanzen (Kaseïn, tierisches Albumin etc.) die Eigenschaften des *Backens* in besonderem Grade und die Verkohlungsrückstände haben ganz koksartige Beschaffenheit, auch hinsichtlich ihrer chemischen Zus. — Das *Ausschwitzungsprod. von steirischen Braunkohlen* war eine dunkelbraune, teerig-ölige Fl. von D. 0,9618. Der gröfste Teil hatte Kp. 300° und höher; aus dieser Fraktion schieden sich 1,28% der ursprünglichen Substanz eines festen, paraffinartigen Körpers aus. Das Öl hatte 85,17% C, 13,05% H u. 0,11%

N. — Beim Extrahieren von *Steinkohlen mit Pyridin* erhielt Redner intensiv braunrote Lsgg., aus denen beim Eingiefsen in W. oder PAe. ein flockiger, brauner Körper herausfiel; auch sizilianischer Asphalt gibt mit Pyridin eine braune Lsg. — Redner ist der Meinung, dafs in allen sogenannten *Pechen* schwarze C-, H- u. O-haltige Körper enthalten sind; extrahiert man schwarzglänzendes *Stearinpech* vollständig mit Ä. (zur Entziehung von Fetten u. Fettderivaten) und dann mit Bzl. in der Wärme, so erhält man klare, schwarze Extraktlsgg., welche beim Verdampfen des Bzls. glänzend schwarze Rückstände von 69,99—70,57% C und 9,04—8,82% H (Rest = O) ergeben, denen das Stearinpech seine schwarze Farbe verdankt. Selbst die Existenz schwarzer KW-stoffe ist nach neueren Arbeiten (vgl. THIELES Fulvene) nicht mehr unwahrscheinlich. (Z. f. angew. Ch. **19**. 657—68. 13/4. 1906. [8/12.* 1905.] Brünn.) BLOCH.

P. Walden, *Optische Aktivität und Entstehung des Erdöles.* Aus der ausführlichen Originalabhandlung seien hier nur die hauptsächlichsten Schlüsse und das neue experimentelle Material wiedergegeben. *Die optische Aktivität der Naphta* (des Erdöls) wurde 1835 von BIOT (Mém. de l'Acad. 1835. **13**. Tabelle zu S. 140) entdeckt; auf ihre entscheidende Rolle für die Erklärung der Entstehung des Erdöles hat zuerst Vf. 1899 (Naturw. Rundsch. **15**. Nr. 12—16; vgl. auch Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 607) hingewiesen. Nach einer historischen Übersicht über die Feststellungen der optischen Aktivität von Erdölen, sowie über den verschiedenen Charakter der Drehung stellt Vf. das zusammen, was von den bisher bekannten Tatsachen anerkannt und aus ihnen gefolgert werden mufs.

1. Eine Theorie, welche ausschliefslich von Mineralstoffen (Carbiden) ausgeht, indem sie mit der unzweifelhaft vorhandenen optischen Aktivität der Naphta nicht rechnet, kann zur Erklärung des Mechanismus u. Chemismus der Naphtabildung nicht herangezogen werden, abgesehen von einzelnen durch lokale Faktoren begrenzten Fällen, wo dann die Naphta vollkommen inaktiv sein mufs. Damit scheiden die Theorien von BERTHELOT, MENDELEJEFF u. MOISSAN, SABATIER und SENDERENS, ROCHE, CHARITSCHKOFF, COSTE u. a. aus. — 2. In Betracht kommen die Theorien, welche die Entstehung des Erdöles aus org. Stoffen der Tier- und Pflanzenwelt ableiten, da sie von einem ursprünglich optisch-aktiven Material ausgehen, das nach einer Reihe von mechanischen u. chemischen Prozessen zu einem (rechts u. links) drehenden Endprod. der Rohnaphta führt. — 3. In der Rohnaphta kommen organ. Verbb. vor, welche höchstwahrscheinlich asymm. (aktive u. inaktive) Atome des C, N und S enthalten. — 4. Die Tatsache der optischen Aktivität beweist erstmalig, dafs noch in vorhistorischer Zeit die organisierte Materie analog der Ggw. vornehmlich aus asymm. Molekeln konstituiert war, u. dafs diese Molekeln ihre Konfiguration im Laufe von Zehntausenden von Jahren erhalten, ohne einer freiwilligen Racemisierung sich zu unterwerfen. — 5. Das von ENGLER entdeckte Verf. der Synthetisierung des Erdöles aus organischer Materie kann nur dann als befriedigend und die natürlichen Bildungsvorgänge erklärend angesehen werden, wenn der Beweis erbracht werden wird, dafs die synthetische Naphta ebenfalls optisches Drehungsvermögen zeigt. — 6. Zur Aufklärung über die Natur der chemischen Verbb., welche die ursprüngliche Drehung hervorrufen, und des Charakters derjenigen Körper, aus denen das Erdöl in vorhistorischer Zeit sich gebildet hat, ist es nötig, von der Rohnaphta an fortschreitend bis zu den letzten Prodd. der technischen Verarbeitung u. Reinigung alles, auch die Prodd., welche mit den zur Reinigung der Rohnaphta benutzten Reagensien entfernt werden, auf das Drehungsvermögen zu untersuchen.

Vom Standpunkt der optischen Aktivität kann tierisches als auch pflanzliches organisches Material die Entstehung des Erdöles in gleicher Weise erklären.

A) Von tierischen Stoffen kommen in erster Linie Fettsubstanzen in Betracht. Vf. untersuchte:

Lebertran (hellgelb) α_D bei 18° = —0,25° (l = 100 mm)
Lanolin (farblos) α_D bei 35° = +6,7 (geschmolzen, l = 100 mm)
$[\alpha]_D$ . . . = +8,55° (c = 25 in Chlf.)
Cetylalkohol (Äthal), $C_{16}H_{33}OH$, in Chlf.-Lsg. inaktiv
Myristinsäure, $C_{13}H_{27}COOH$, in Chlf.-Lsg. inaktiv
Cerotinsäure im Bienenwachs, in Chlf.-Lsg. inaktiv.

B) Pflanzenmaterial. Es kommen in Betracht Bernstein, Braunkohle, Ozokerit (Erdwachs), Steinkohle, *Krantzit* (unreifer Bernstein, fossiles Harz, das in einzelnen Braunkohlen vorkommt). Die Lsg. in Methylalkohol hat α_D = +1,34° (für l = 100 mm), *Fichtelit*, $C_{18}H_{32}$ (aus Redwitz in Bayern; die Extraktion des käuflichen mit h. A. und wenig Lg. ergab Fichtelit, F. 46,5°; $[\alpha]_D$, in Chlf.-Lsg. bestimmt, = +19,50°; die letzte Kristallisation ergab tafelförmige Kristalle vom unscharfen F. 67°, vielleicht identisch mit durch Fichtelit verunreinigtem *Hartit*, α_D des Körpers vom F. 67°, in Chlf. bestimmt, = +14,4°). — Eine Vergleichung der für die B. des Erdöles in Frage kommenden animalischen u. vegetabilischen Substanzen ergibt, daſs das Pflanzenreich in der Jetztzeit einen gröſseren Reichtum an optisch-aktiven Substanzen aufweist als das Tierreich, und daſs die vegetabilischen Stoffe rechts drehen. Daraus ist der Schluſs naheliegend, daſs wesentlich vegetabilische Stoffe in der Vorzeit das Material für die B. eines rechts drehenden Erdöles geliefert haben. Je nach den lokalen Verhältnissen konnten Meerwasser und die marine Fauna qualitativ und quantitativ auf dieses Material von Einfluſs sein. (Chem.-Ztg. **30**. 391—93. 28/4. Riga.) BLOCH.

F. Dienert, *Über die Mineralisation der unterirdischen Gewässer und die Ursachen ihrer Schwankungen.* Vf. hat seit 1903 täglich den Salzgehalt der für die Stadt Paris gefaſsten Quellen durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH untersucht u. gefunden, daſs in n. Zeiten der Salzgehalt einer Quelle konstant ist oder nur unmerklich (um 20—25 Ohm im Maximum) schwankt, u. daſs stärkere Schwankungen stets auf eine bestimmte Ursache zurückzuführen sind. Diese Ursachen können in einer Änderung der unterirdischen hydrologischen Verhältnisse oder in dem Eindringen von Tageswasser bestehen. Gleichzeitig wurde im Falle einer gröſseren Schwankung der Ohmzahl eine quantitative Best. der vorhandenen Colibazillen ausgeführt. Das Eindringen von Tageswasser macht sich innerhalb 14 Tagen nach einem Regen bemerkbar; in diesem Falle tritt eine Zunahme des elektrischen Widerstandes, der Colikeime u. der Ergiebigkeit der Quelle ein. Eine Änderung in den unterirdischen hydrologischen Verhältnissen ist nur selten von einer Zunahme der Colikeime begleitet; meistens sinkt der Widerstand und die Ergiebigkeit, oder aber der Widerstand steigt, während die Ergiebigkeit und die Menge der Colikeime abnimmt. Steigt wie beim Eindringen von Tageswasser der Widerstand, die Ergiebigkeit und die Menge der Colikeime, so kann man, wenn es sich um eine Änderung der hydrologischen Verhältnisse handelt, sicher sein, daſs die Schwankungen im Salzgehalt und die Zunahme der Colikeime von sehr kurzer Dauer sind. (C. r. d. l'Acad. desciences **142**. 1113—15. [14/5.*].) DÜSTERBEHN.

E. Ruppin, *Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers.* Vf. hat es unternommen, die absoluten Werte für die Leitfähigkeit des Meerwassers zu bestimmen. Als Temperaturen wurde 0°, 15°, 25° gewählt. Nach den Verss. läſst sich die Abhängigkeit l (Leitfähigkeit) von der Konzentration (S) durch folgende Gleichungen ausdrücken:

0^0 . . . . $l_0 = 0{,}000978\ S - 0{,}00000596\ S^2 + 0{,}0000000547\ S^3$
15^0 . . . . $l_{15} = 0{,}001465\ S - 0{,}00000978\ S^2 + 0{,}0000000876\ S^3$
25^0 . . . . $l_{25} = 0{,}001823\ S - 0{,}00001276\ S^2 + 0{,}0000001177\ S^3$.

Die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten halten sich in den Fehlergrenzen, jedoch ist die Titration genauer.

Die Leitfähigkeit bei 15° beträgt für 10% Salzgehalt 0,01376, 20% 0,02609, 30% 0,03752, 40% 0,04857.

Zum Schluſs berechnet Vf. noch mit Hilfe einer Formel von KNUDSEN die Leitfähigkeit für 15° nach den Leitfähigkeiten bei 0° u. 25° u. findet ausreichende Übereinstimmung. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 190—94. 14/5. [5/3.] Kiel. Lab. f. intern. Meererforschung.) MEUSSER.

Charles Moureu, *Über die Gase der Thermalquellen. Bestimmung der seltenen Gase; allgemeines Vorkommen von Argon und Helium.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 44; C. **1906**. I. 498.) Vf. berichtet über die Analyse der Gase von 43 Quellen. Der Gehalt an seltenen Gasen folgt ziemlich genau dem N-Gehalt. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an seltenen Gasen etwa 1—1,5% des N-Gehalts, in der Quelle von Bourbon-Lancy steigt er jedoch auf 2,8—2,9%, in derjenigen von Maizières sogar auf 6,35%. Argon wurde in den Gasen sämtlicher 43 Quellen, Helium in den Gasen von 39 Quellen nachgewiesen. Wahrscheinlich findet sich auch in den übrigen 4 Quellen Helium vor, dessen Menge hier ohne Zweifel zu gering ist, um direkt nachgewiesen werden zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1155—58. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

d'Arsonval u. Bordas, *Die tiefen Temperaturen und die chemische Analyse.* Die tiefen Temperaturen können zweckmäſsig in der Analyse zur Trennung von Stoffen benutzt werden, die sich durch Destillation bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig isolieren lassen. Bei der Analyse von Wein z. B. evakuiert man den Destillierkolben und stellt ihn in W. von 15°, die Vorlage wird je nach den Umständen mit fl. Luft oder einer Mischung von CO_2-Schnee und Aceton gekühlt. Man erhält eine einfache und glatte Scheidung der alkoh. Bestandteile von den Extraktivstoffen; ähnlich kann man bei anderen organischen Fll. oder Gemengen, Fäulnisprodd. etc. verfahren. Man braucht hierbei nicht zu fürchten, durch hohe Temperaturen eine Zersetzung der zu analysierenden Stoffe herbeizuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1058—59. [14/3.*].) SACKUR.

J. C. Berntrop, *Über die quantitative Bestimmung des Arsengehalts der Arsenspiegel.* Zur quantitativen Best. des As benutzt Vf. nebenstehend abgebildeten App. (Fig. 1). Als Gasentwicklungsgefäſs dient ein gewöhnlicher Trockenturm *A*, in dem eine bei *P* in einer engeren Öffnung endende Glasröhre *B* eingesetzt ist. Von dem Gefäſs *H* des mittels Gummistopfens aufgesetzten Scheidetrichters läſst man zuerst eine konz. Lsg. Na-Carbonat u. danach, durch den Hahn *L* reguliert, verd. H_2SO_4 in den Trockenturm laufen. Die H_2SO_4 entwickelt aus dem Carbonat CO_2, zugleich aber beim Zusammentreffen mit dem in *B* befindlichen granulierten, nach LOCKEMANN (Z. f. angew. Ch. **18**. 425; C. **1905**. I. 1336) mit 0,5%ig. $CuSO_4$-Lsg. behandelten Zink H_2 u. sorgt so für Vertreibung aller Luft aus dem Entwicklungsgefäſs. Die Gase entweichen nach dem U-Rohr C, das mit kristallisiertem Chlorcalcium beschickt ist, und kommen in die bei *E* dünnwandig ausgezogene Röhre *D*

aus schwer schmelzbarem Glase (äußerer Durchmesser ca. 7 mm), die von *D* bis *E* mit Cu-Gaze umwickelt und bei *F* von einem Kühler mit Wasserzuführung *K*, Wasserableitung *J* umgeben ist. Im Vorvers. wird die dünne Röhre bei *E* mittels Bunsenbrenners erhitzt u. festgestellt, daß kein As-Spiegel auftritt, darauf die gesamte Fl. aus *P* durch *G* nach *S* abgesaugt u. das Entwicklungsgefäß von *H* aus mit destilliertem W. nachgespült.

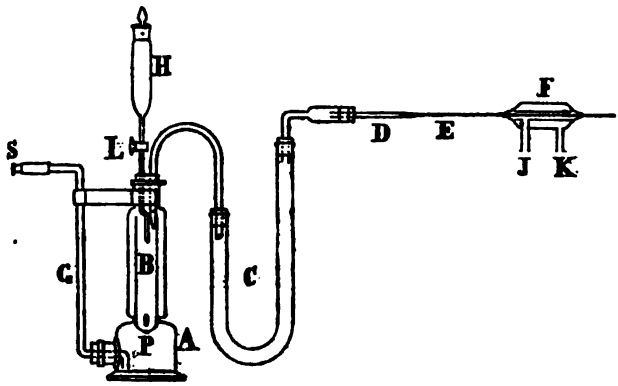


Fig. 1.

Für den Hauptvers. wird wieder wie oben CO_2 und H_2 in A entwickelt, die Röhre bei *E* erhitzt und die auf As zu untersuchende, auf 20 ccm verd. Fl. von *H* aus langsam eingetropft. Das bei *E* abgesetzte As wird nun bei ca. 60° mit K-Bichromat und H_2SO_4 oxydiert und gel.:

$$5K_2Cr_2O_7 + 20H_2SO_4 + 6As = 5K_2SO_4 + 20H_2O + 5Cr_2(SO_4)_3 + 3As_2O_5$$

und das unveränderte $K_2Cr_2O_7$ mittels Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 6J,$$
$$2J + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Etwas zu niedrige Werte wurden erhalten, weil AsH_3 in der Entwicklungsflüssigkeit, die zweckmäßig auf 0° abgekühlt worden war, gel. blieb, dann weil ein Teil des As sich trotz aller Bemühung, die Luft abzuschließen, als As_2O_3 im Spiegel absetzt, und dann als Hauptursache der Verluste, weil die in *A* zurückbleibende Fl. noch bemerkbar As-haltig bleibt. Wiederholt man aber mit dieser Fl. die As-Best. in der angegebenen Weise und rechnet den aus ihr erhaltenen As-Wert zum ersten, so ist die Annäherung sehr groß. Es wurden so in 5 Beatst. gefunden: 1,007 mg As_2O_3 statt 1 mg, 1,010 statt 1, 0,493 statt 0,5, 0,504 statt 0,5, 0,105 statt 0,1 mg. Für gerichtlich-chemische Fälle ist es von Wichtigkeit, darauf aufmerksam zu machen, daß man aus der Endflüssigkeit der Titration das As wieder nach Marsh als Spiegel gewinnen kann, wenn man vorher konz. HNO_3 zusetzt u. zum Vertreiben des Jods bis zum Auftreten weißer H_2SO_4-Dämpfe einengt. Daß auch die HNO_3 abgetrieben ist, weist man mit Diphenylamin nach. Das As läßt sich dann im Spiegel auch durch seine große Sublimierbarkeit u. sein Aussehen u. Mk. identifizieren. Weitere Einzelheiten des Vers. siehe im Original. (Chemisch Weekblad **3**. 315—22. 19/5. [April.] Lab. van der Gemeentelijken Gezondheidsdienst te Amsterdam.) Leimbach.

P. Portier und **J. Richard**, *Über ein Verfahren zur Entnahme von Meer-*

wasser zu bakteriologischen Untersuchungen. Beschreibung eines App. zu dem genannten Zweck. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1109—11. [14/5.*].) RONA.

Friedrich Lux, *Das Rauppsche Gaskalorimeter.* Dieses Kalorimeter soll zur *Best. des Heizwertes von gasförmigen Brennstoffen* wegen seiner Einfachheit und Billigkeit gegenüber dem bekannten JUNKERSschen Gaskalorimeter dort, wo nur wenige und nicht zu genaue Bestst. erforderlich sind, Vorteile bieten. Es beruht darauf, daſs die Wärmeleitung um so rascher erfolgt, je höher der Temperaturunterschied ist. Es besteht im wesentlichen aus einem Kupfercylinder, dessen unterer Teil massiv ist, während in den oberen, hohlen Teil ein in 0,1° geteiltes Thermometer eingesenkt ist. Unter den Kupferkörper wird in einem genau gemessenen Zeitpunkt die Gasflamme, deren Höhe vorher festgestellt wird, gebracht u. mittels einer Rennuhr die Zeit bestimmt, die notwendig ist, um die am Thermometer abgelesene Temperatur um 10° zu steigern. Der App. wird mit Gasen von bekanntem Heizwert geeicht, so daſs aus der gemessenen Zeit nach einer Tabelle der Heizwert des untersuchten Gases bestimmt werden kann (D.R.P. Nr. 141831). (J. f. Gasbel. **49**. 475—78. 2/6. 1906. [1905.] Mainz.) BRILL.

C. Fredenhagen, *Spektralanalytische Studien.* BUNSENs u. KIRCHHOFFs Verss. lassen die Möglichkeit offen, daſs ihre Spektren Oxydspektren darstellen. AL. MITSCHERLICH zeigte zuerst, daſs nicht nur die Metalle selbst, sondern auch ihre Verbb. bestimmte, charakteristische Spektren erzeugen können, und daſs die Spektren der Alkalimetalle den Metallen, nicht ihren Oxyden zuzuschreiben sind. Letzterer Schluſs ist nicht ganz sicher, weil es unmöglich ist, den Sauerstoff so weitgehend auszuschlieſsen, daſs die zur Flammenfärbung hinreichenden Metallmengen nicht ihr äquivalentes Maſs Sauerstoff vorfinden. PRINGSHEIMs Verss. beweisen nicht bindend die Annahme, daſs die Alkalimetalle nur infolge von Reduktionsvorgängen leuchten. Andere Beobachtungen sprechen direkt dagegen.

Vf. will entscheiden, ob die Alkalimetalli Metall- oder Oxydspektren darstellen, und ob es sich um reine Thermo- oder auch um Chemilumineszenz handelt. Dazu variiert er die Art der Flamme. In trockener CO-O_2-Flamme erhält man mit Na, K, Li, Rb, Cs, Tl u. Sn stets die gleichen Spektren wie in der Bunsenflamme. Der Wasserstoff oder die OH-Gruppe spielt also bei der Spektralbildung in der Bunsenflamme keine Rolle. Ausführlich wird die Chlorknallgasflamme untersucht, deren Temperatur nur wenig höher liegt als die der Bunsenflamme. Die Alkalimetalle geben (im Wasserstoffstrom verdampft und in die Flamme eingeführt) kein Spektrum, höchstens im ersten Moment ein Aufleuchten. Beim Abstellen des Chlorstroms treten die Spektren sofort auf. Das Chlor bindet die Metalldämpfe so weit, daſs ihr Leuchten unmerklich wird. Nach derselben Methode erhält man mit Ca das reine $CaCl_2$-Spektrum. Tl färbt bei genügender Chlorzufuhr die Flamme garnicht. (Vorlesungsversuch!) Kupferchlorür im H_2-Strom verdampft und in die H_2-Cl_2-Flamme geleitet, gibt einen glänzenden, tiefblauen Flammenkegel mit einem rotbraunen Saum. Letztere Farbe gehört möglicherweise dem $CuCl_2$ an. Ähnlich kann man die Spektren der anderen Halogenide erhalten. Die spektralen Erscheinungen sind beim Cu besonders mannigfaltig. Bi, Ni, Co geben ebenfalls Chloridspektren.

Die Dissociationsverhältnisse sind in der Bunsen- und der Chlorknallgasflamme nicht wesentlich verschieden. Da in Sauerstoffflammen stets dasselbe BUNSEN-KIRCHHOFFsche Spektrum erhalten wird, liegt die Annahme nahe, daſs die Flammenspektren in allen Fällen Verbindungsspektren sind. Dann erklärt es sich auch, daſs die Metalloide keine Spektren geben. Und man müſste aus der Anwesenheit der D-Linien im Sonnenspektrum nicht nur auf das Vorhandensein von Na, sondern auch von Sauerstoff schlieſsen.

Um ein ungefähres Bild über die Dissociationsverhältnisse der Salzdämpfe in den verschiedenen Flammen zu haben, bestimmt Vf. die Leitfähigkeiten qualitativ und schließt, daß in der trockenen CO-O_2-, in der Bunsen- u. der H_2-Cl_2-Flamme etwa die gleichen Dissociationsverhältnisse vorhanden sind. H' u. OH' spielt bei der Leitfähigkeit der Flammen keine entscheidende Rolle. Zwischen Leuchtfähigkeit und Leitvermögen besteht kein Parallelismus. Die nicht leuchtende $LiCl$-H_2-Cl_2-Flamme leitet ca. hundertmal so stark wie die stark leuchtende Kupferchlorür-Flamme. Eine Unters. der Wasserstoffluorflamme wäre aus verschiedenen Gründen sehr interessant, namentlich wegen ihrer sehr hohen Temperatur. Ob man es mit Oxydspektren zu tun hat, mußten Absorptionsverss. mit Oxyddämpfen zeigen. Verss. mit Thalliumoxyden verlaufen unbefriedigend. Die grüne Tl-Linie macht sich in Emission und Absorption sofort bemerkbar, sobald sich in dem erhitzten und mit Thalliumoxyd beschickten Rohr chemische Vorgänge abspielen.

Erhitzt man Kupferchlorür u. -bromür in einem evakuierten Rohr, durch das Entladungen hindurchgehen, so erhält man dieselben scharfen Spektren wie in Flammen. Unter gleichen Bedingungen erhält der Vf. mit Halogenverbb. von Na, K und Tl keine Andeutung eines Halogenidspektrums, wohl aber beim $CaCl_2$. Die Oxydlinien zeigen sich stets, auch ihre Nebenserien. Die Halogenlinien sind kaum bemerkbar, weil die Halogene abgepumpt werden. Verss., Vakuumlampen mit Innenelektroden aus Na, K, Tl herzustellen, scheitern an der Unmöglichkeit, ein geeignetes Lampenmaterial zu finden. Lampen mit Außenelektoden und Na- und K-Füllung lassen sich aus Hartglas herstellen. Die glänzend gelbgrün leuchtende Na-Lampe gibt die Haupt- u. die Nebenserien, die K-Lampe nur die Nebenserien. Bei der Na-Lampe ändert der Dampfdruck des Na die Schärfe der Linien nicht, wohl aber bei der K-Lampe, deren Farbe sehr mit dem Dampfdruck wechselt. Wahrscheinlich sind die Hauptserien des K Oxydlinien, die Nebenserien Metalllinien. Bei dem weit geringeren Dampfdruck des Na ist das Verhältnis der Oxyd- zur Metallkonzentration für das deutliche Auftreten der Oxydlinien viel günstiger als beim K. Beobachtungen von LENARD, daß das Innere des Alkaliflammenbogens hauptsächlich die Nebenserien, der Mantel aber die Hauptserien emittiert, unterstützen die Ansicht des Vfs.

Die thermodynamischen Diskussionen, die sich nicht kurz wiedergeben lassen, ergeben, daß sich die selektiven Emissions- und Absorptionsspektren als Folgen von Vorgängen auffassen lassen, welche unter Abgabe, bezw. Aufnahme von freier Energie verlaufen. Die bisher bekannten Tatsachen befinden sich fast ausnahmslos in guter Übereinstimmung mit dieser Auffassung. (Ann. der Physik [4] **20.** 133—73. 11/3. [2/2.] Leipzig. Theoret.-phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. M. Morse und **C. W. Gray**, *Eine elektrische Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel in organischen Verbindungen.* Vff. erheben gegenüber CARRASCO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 613; C. **1906**. I. 699) Prioritätsansprüche u. beschreiben einige Modifikationen des von MORSE u. TAYLOR (Amer. Chem. J. **33**. 591; C. **1905**. II. 508) angegebenen App., die es ermöglichen, *Schwefel* gleichzeitig mit C u. H zu bestimmen. Der in Fig. 2 abgebildete App. besteht aus einem beiderseits offenen, dünnwandigen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von ca. 600 mm Länge und ca. 20 mm innerem Durchmesser. Das eine Ende ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch den das ca. 6 mm dicke und ca. 300 mm lange Porzellanrohr *E* u. das Auslaßrohr *L* geführt ist. Das T-Rohr *D* ist auf das Ende des Porzellanrohres aufgeschliffen u. mit einem Stückchen Kautschukschlauch an dasselbe befestigt. Das horizontale Ende von *D* ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein Platindraht führt. Dieser Draht geht durch das Porzellanrohr, kehrt an dessen Außenseite in einer Reihe schwe-

bender Windungen zurück und tritt, wie aus der Figur ersichtlich, durch den Kautschukstopfen wieder aus dem Rohr aus. Die Enden des Drahtes sind bedeutend dicker als der dazwischenliegende Teil, damit die Stopfen nicht verbrennen. Soweit gleicht der App. dem früher (l. c.) beschriebenen. Die erste Modifikation, welche die Anwendung zur Best. von Schwefel notwendig macht, besteht darin, daſs die Windungen bei *G* dicht um das Porzellanrohr geführt sind, damit für das lange Platinschiffchen *F* Raum bleibt. *F* enthält eine gewogene Menge PbO_2 und ist, damit die Berührung zwischen den Verbrennungsprodd. u. dem Oxyd erleichtert

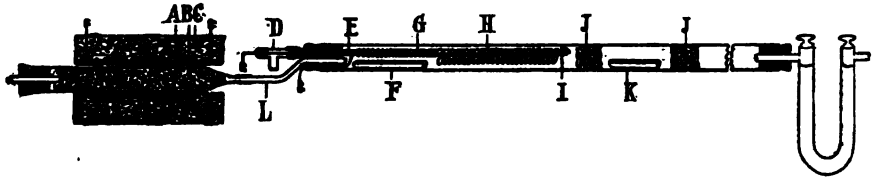


Fig. 2.

wird, am hinteren Ende offen. Die zweite Änderung besteht darin, daſs an Stelle der früher vor und hinter dem Schiffchen *K* eingeschalteten Spiralen aus oxydiertem Kupfer zwei Asbestbäusche *J J* angewendet werden. Das hintere Ende des Porzellanrohres ist durch eine exzentrisch durchbohrte Platinscheibe *I* geführt und dadurch im Glasrohr festgestellt.

Der vorn an das Verbrennungsrohr angeschlossene App. *A B C* dient zur vollständigen Absorption der Oxyde des N, die zum Teil schon von dem Peroxyd in *F* zurückgehalten werden. Er besteht aus dem ca. 300 mm langen, mit Graphit überzogenen (vgl. dazu MORSE u. FRAZER, Amer. Chem. J. **32**. 93) Porzellanrohr *B*, das elektrisch erhitzt wird und mit der Asbesthülle *C* umgeben ist, und dem Glasrohr *A*, in dem sich mit PbO_2 vermischter Asbest befindet. Am anderen Ende ist *A* mit den gebräuchlichen Absorptionsapp. für H_2O und CO_2 verbunden. Zur Beschickung des Rohres *A* wird Asbest mit so viel vorher auf nahezu 300° erhitztes PbO_2 bestreut, als an den Fasern haften bleiben kann, und nach dem Füllen des Rohres noch mehr PbO_2 zwischen die Fasern gebracht. Eine einmalige Füllung genügt für eine groſse Anzahl von Analysen. Während der Verbrennung muſs das Rohr *A* auf ca. 175° erhitzt werden. Durch Vorverss. ist die Menge Strom zu ermitteln, die zur Konstanterhaltung dieser Temperatur erforderlich ist. Das für die Absorption der Schwefeloxyde in *F* angewandte PbO_2 wird nach DENNSTEDT so weit, als irgend möglich gereinigt und dann zur völligen Entwässerung auf 300° erhitzt. Durch Erhitzen gewogener Mengen im N-Strome bis zur Gewichtskonstanz wird die Menge PbO, die einer gegebenen Menge des Peroxyds entspricht, ein für allemal bestimmt. Um sicher zu sein, daſs das angewandte PbO_2 vollkommen wasserfrei ist, wird das Schiffchen *F* mit der nötigen Menge PbO_2 — ca. 5 g — vor der Wägung in einem Wägegläschen $^1/_2$ Stde. lang auf 120° erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen und das Gläschen, wenn es zur Wägung dem Exsikkator entnommen wird, sofort mit dem eingeschliffenen Stopfen verschlossen.

Zur Ausführung der Analyse werden *F* mit der gewogenen Menge PbO_2 und *K* mit der zu verbrennenden Substanz an ihre Plätze gebracht, die beiden durch das Verbrennungsrohr und durch *A B C* führenden Stromkreise geschlossen und trockenen Luft durch den App. geleitet. Der zur Erhitzung von *A B C* dienende Strom wird schnell so gesteigert, wie es zur Erreichung von ca. 175° notwendig ist, während der das Verbrennungsrohr durchstreichende Strom vorsichtig reguliert wird, und zwar besonders dann, wenn Gefahr vorhanden ist, daſs die Substanz in *K* in-

direkt bis zur Verflüchtigung erhitzt wird. Wenn alle Feuchtigkeit aus dem Rohr entfernt ist, werden die Absorptionsgefäße angeschlossen, bei *D* Sauerstoff eintreten gelassen und die Substanz in *K*, sowie der vor dem Schiffchen befindliche Asbestbausch *J* mit einem in der Hand gehaltenen Brenner erhitzt. Der Zufluß von O_2 und Luft, die Erhitzung der Substanz mit dem Brenner und die Temperatur der Drahtwindungen werden nach Gutdünken reguliert. Wenn die Substanz so leicht flüchtig ist, daß zwischen den Asbestbäuschen *JJ* eine Explosion zu befürchten ist, muß die eingeführte Luft durch eine hinter dem letzten Asbestbausch eingeschaltete, durch einen besonderen Brenner erhitzte Kupferspirale von O_2 befreit, oder anstatt Luft N_2 eingeleitet werden. Die Platindrahtwindungen werden auf mäßig heller Rotglut erhalten. Die anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln sind früher (l. c.) beschrieben worden, Vff. weisen aber nochmals auf die Notwendigkeit hin, den der Erhitzung ausgesetzten Teil des Rohres nach Beendigung der Verbrennung und vor der Reduktion des den Platindraht durchstreichenden Stromes auszuglühen. Nach Beendigung der Verbrennung wird das Material in *F*, das aus PbO_2, $PbSO_4$ und, wenn die Substanz *N* enthält, etwas $Pb(NO_3)_2$ besteht, in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase durch Erhitzen im N_2-Strome reduziert. Der Rückstand wird gewogen. Die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Menge PbO entspricht der vorhandenen Menge S als SO_2. Die Beendigung der Reduktion ist am Verschwinden der braunen und roten Färbungen des Materials zu erkennen, doch muß das Erhitzen nach der ersten Wägung nochmals wiederholt werden, um zu sehen, ob das Gewicht konstant ist. Beleganalysen (gefundene Mengen C, H und S) sind angegeben für Sulfonal, Phenylthioharnstoff, Phenylthiosemicarbazid und p-Sulfaminbenzoesäure. (Amer. Chem. J. **35**. 451—58. Mai. [14/3.] JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

D. **Holde**, *Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse (Dennstedt- und Heräusofen)*. Die Anordnung des elektrischen Ofens, wie sie Vf. in Gemeinschaft mit **Schlüter** ausprobte, ist folgende, im Original auch figürlich skizzierte: Auf einem Gestell von etwa 1 m Länge liegt in einer Eisenblechrinne auf einer Asbestschicht das beiderseits offene Verbrennungsrohr, das von einem größeren u. einem kleineren, auf Rädern verschiebbaren, elektrischen Heizkörper umschlossen wird. Ein großer Ofen dient zur Erhitzung der langen Kupferoxydschicht, ein kleiner zur Erhitzung der Substanz und der vor ihr liegenden oxydierten Kupferspirale. Die Heizkörper sind hohle, außen mit starker Asbestschicht, innen mit Tonrohr ausgefütterte Cylinder; nächst dem Tonrohr liegt eine Platinfolie im Innern, welche, mit den Leitungsdrähten verbunden, das Heizprinzip darstellt. Auf Vorschlag von UBBELOHDE erhielt zwecks besserer Regulierung der Erhitzung der Substanz u. zwecks Vermeidung des Durchbrennens der Platinfolie jeder Ofen einen Regulierwiderstand für sich, der kleinere Ofen den größeren Widerstand. — Das Urteil des Vfs., das sich auf folgende Faktoren gründet: ökonomische Seite, Sicherheit, Zeitdauer der Verbrennung, Wärmeausnutzung und Gefahrlosigkeit und pädagogischen Wert, geht dahin, daß der elektrische Ofen vielfach einen willkommenen Ersatz für den gewöhnlichen Gasofen bietet. — Hinsichtlich der Ausführung der Verbrennung sei auf das Original verwiesen; es sei nur noch bemerkt: will man mehrere Verbrennungen hintereinander ausführen, so schaltet man nur den kleinen Ofen, bei Verbrennung leicht flüchtiger Substanzen auch den großen Ofen aus, sobald man das Kali- u. Calciumchloridrohr abgenommen und ein Trockenrohr vorgelegt hat. Bei Verbrennung sehr leicht flüchtiger Substanzen verlängert man nach einem Vorschlag von UBBELOHDE die Schienen, auf denen der kleine Ofen läuft, nach hinten gegen die Waschflaschen

zu und rollt diesen über das Ende des Rohres hinweg, um die in seiner Asbestbekleidung zurückgehaltene Wärme unschädlich zu machen.

Die Verbrennung nach DENNSTEDT hat Vf. bisher nur mit einfacher O-Zuführung und nach der Schnellmethode (vgl. Anleit. zur vereinf. Elementaranalyse und Chem.-Ztg. **29**. 52; C. **1905**. I. 627) erprobt; ihre Ökonomie ist über allen Zweifel erhaben. Schwierigkeiten machten noch die richtige Abstimmung zwischen Schnelligkeit der Verbrennung und O-Zufuhr; das als Kriterium für richtigen Gang angeführte Aufglühen des Platinquarzes tritt auch bei gut verbrennlichen Substanzen bisweilen nicht auf. Bei der Schnellmethode darf man die Aufmerksamkeit von der Verbrennung nicht abwenden. Praktisch sind die Vorlagen zur Aufnahme des Wassers u. der Kohlensäure, sowie die Palladiumchlorürvorlage, deren Schwärzung aber bisweilen erst nach Beendigung der Verbrennung stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1615—22. 12/5. [26/3.*] Grofslichterfelde. Materialprüfungsamt.) BLOCH.

M. Dennstedt, *Vereinfachte Elementaranalyse.* Im Anschluſs an HOLDE (vgl. vorstehendes Ref.) erklärt Vf., daſs man mit dem älteren Verf. in allen Fällen gute Resultate erzielt, wenn man sich strikte an die Vorschriften hält. Die Vorschriften zur Schnellmethode bedürfen noch einiger Ergänzungen, welche in der demnächst erscheinenden zweiten Auflage der Anleitung berücksichtigt werden. Die Anwendung der doppelten O-Zuleitung ist für alle Fälle, mit Ausnahme der ganz flüchtigen, etwa unter 80° sd. Substanzen brauchbar. Vf. bespricht die Möglichkeiten u. Ursachen des Versagens der Schnellmethode, welches eine Methode sei, mit der man schnell verbrennen könne, nicht müsse. Der gewöhnlichste Fehler besteht in der zu schnellen Vergasung der Substanz; man soll nicht den O-Strom auf gegebene Geschwindigkeit der Vergasung, sondern umgekehrt die Vergasung auf den gegebenen O-Strom von etwa 60 ccm in der Minute einstellen. Bei unzersetzt flüchtigen Stoffen wächst die Menge des zur Verbrennung nötigen O mit dem Molekulargewicht, daher sei, je höher das Molekulargewicht, desto langsamer die Vergasung. Wenn man nicht mit gröſster Geschwindigkeit verbrennt, braucht man durchaus nicht immer neben dem App. stehen zu bleiben. — Vf. gibt dann, kurz gefaſst, die Ausführung der Verbrennung an, worüber man das Original zu Hilfe nehmen wolle (vgl. auch Z. f. angew. Ch. **19**. 517; C. **1906**. I. 1507). — Von Interesse ist, daſs Vf. stets ein dreiteiliges Schiffchen wählt, und daſs das in das Einsatzrohr eingelegte *Asbestpapier* Stärke enthält und zuerst im Rohr einmal im O-Strom durchzuglühen ist.

Vf. resumiert, daſs das Verf. die alte LIEBIGsche Methode nicht nur ersetzen kann, sondern sogar in allen Fällen unbedingt brauchbar ist, wo diese versagt, und er spricht die Hoffnung aus, daſs bald der Verbrauch besonderer Substanzmengen für die Best. von Halogen und Schwefel, die nach keiner Methode schneller und genauer ausgeführt werden kann, allgemein als nutzlose Verschwendung angesehen werde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1623—27. 12/5. [18/4.] Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

P. Jumeau, *Analysen der Ablagerungen von Calciumphosphat in den Vereinigten Staaten.* Vf. behandelt zunächst das Phosphatvorkommen von Florida. Die Gehalte schwanken zwischen 74—84% Ca-Phosphat u. 1—4% Al_2O_3 + Fe_2O_3. Die zum Export vorbereitete Ware hat 77—79% Ca-Phosphat und 2—3% Al_2O_3 — Fe_2O_3. Zum Durchschnittsmuster guter Beschaffenheit zeigten 1,80, bezw. 1,08% Feuchtigkeit, 1,10—1,00% Glühverlust; 35,44—35,82% P_2O_5, 47,30—47,77% CaO, 0,70—0,72% Fe_2O_3, 1,60—1,48% Al_2O_3, 3,70—5,30% SiO_2 und Unl., 8,36—7,23 sonstige nicht bestimmte Bestandteile. Daſs Hard-rock-Phosphate von Florida immer ohne organische Substanz erscheinen, rührt davon her, daſs sie vor der Ab-

fertigung schon einmal geglüht worden sind. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 167 bis 170. 15/5.) WOY.

K. Kuptsche, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein.* Vf. oxydiert die im Wein enthaltene SO_2 durch Brom und bestimmt sie dann als H_2SO_4. In einem 250 ccm-Erlenmeyerkolben mischt man 15 ccm 5%ig. Natronlauge mit 50 ccm Wein, setzt dem Gemisch nach 10 Min. 15 ccm konz. HCl und 20 ccm Bromwasser zu, erhitzt nach weiteren 10 Min. die Fl. bis zum Verschwinden der Bromdämpfe und bestimmt die H_2SO_4 in üblicher Weise mittels $BaCl_2$. In einer zweiten Portion Wein wird in stark salzsaurer Lsg. die vorhandene H_2SO_4 durch $BaCl_2$ bestimmt und die Differenz aus den beiden Beststt. auf SO_2 umgerechnet. Natürlich ist auch auf die Ggw. von freiem S im Wein zu achten. Vergleichende SO_2-Beststt. nach HAAS, RIPPER und der vorstehend beschriebenen Brommethode zeigen gute Übereinstimmung zwischen dem letzteren Verf. und der Methode von HAAS. (Pharm. Journ. russ. **1906**. 121; Pharm. Zeitung **51**. 438. 16/5. Chem.-bakt. Lab. d. St. Petersburger Pharm. Gesellschaft.) DÜSTERBEHN.

M. Popp, *Die Stickstoffbestimmung in der Milch.* An Stelle der für die KJELDAHLsche Methode verwendeten langhalsigen Zersetzungskölbchen benutzt Vf. kurzhalsige Kolben von böhmischem (nicht von jenenser) Glas (Gesamthöhe 12 cm, gröfster Durchmesser 7,5 cm), um dadurch eine Kondensation der schwer zerlegbaren Fettsäuren der Milch zu vermeiden. In diese Kolben gibt man mittels einer entsprechenden Pipette 10 g Milch hinein, fügt 25 ccm reine konz. H_2SO_4, 1—2 g Hg und einige scharfkantige Glasstückchen hinzu, zur Vermeidung des besonders gegen Ende der Operation höchst lästigen Stofsens, und erhitzt etwa 10 Minuten, bis das Schäumen vorüber ist, auf ganz kleiner Flamme. Darauf gibt man nach dem von GUNNING-ATTERBERG modifizierten Verf. ungefähr 10 g trockenes Kaliumsulfat hinzu und erwärmt über starker Flamme bei lebhaftem Sieden des Inhaltes noch 30 Minuten, so dafs auch alle Fettsäuren im Halse des Kolbens zerstört werden. Dann läfst man erkalten, spült in einen geräumigen Destillierkolben, gibt ungefähr 5 g reinen Zinkstaub hinzu, sowie die nötige Natronlauge, destilliert ab und bestimmt in bekannter Weise den N.

Durch diese Abänderungen ist es möglich, die N-Best. in verhältnismäfsig kurzer Zeit auszuführen. Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie an einer Reihe von Beispielen, welche sowohl nach der alten KJELDAHLschen, wie nach der GUNNING-ATTERBERGschen Methode mit abgewogener u. abgemessener Milch ausgeführt sind, sehr gut überein. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 263—68. Juni.) DITTRICH.

K. Rohm, *Über die Bestimmung der wasserlöslichen und der gesamten Phosphorsäure in Superphosphaten.* Für die Best. der wasserl. P_2O_5 benutzt man neben der sogenannten Digestionsmethode nach den Vereinbarungen der Düngerfabrikanten die Schüttelmethode. Bei der Digestionsmethode werden 20 g der Probe im Literkolben mit 800 ccm W. in Pausen von je 10 Minuten 2 Stunden lang geschüttelt; nach dem Auffüllen zur Marke wird in 50 ccm des Filtrats die P_2O_5 nach der Citratmethode bestimmt. Nach den durch Zahlen belegten Verss. des Vfs. ist es sehr wichtig, dafs die Superphosphatlsg. genügend oft kräftig umgeschüttelt wird. Ob die Probe trocken oder nach vorherigem Aufschlämmen in den Mefskolben eingefüllt wird, ist gleichgültig; dagegen gibt starkes Anreiben mit W. auffallenderweise niedrigere Resultate. — Bei der Schüttelmethode werden 20 g Superphosphat in einer Literflasche mit 800 ccm W. 30 Minuten im WAGNERschen Rotationsapp., der etwa 30 Touren in der Minute macht, geschüttelt und weiter wie oben verfahren. Bei Anwendung geringerer Tourenzahl erhält man

niedrigere Werte, welche jedoch mit den nach der normal durchgeführten Digestionsmethode übereinstimmen, bei gröfserer Tourenzahl auch bei verschiedener Dauer des Schüttelns dagegen etwas höhere Zahlen. Es dürfte daher die Schüttelmethode wegen der gröfseren Gleichmäfsigkeit und der dadurch bedingten Sicherheit der Resultate unbedingt vorzuziehen sein.

Für die Best. der Gesamtphosphorsäure ist es gleichgültig, welche Säure (Königswasser, Salpeter-Schwefelsäure oder Salpetersäure) angewendet wird; nur HCl gibt niedrigere und ungleichmäfsigere Werte. Vor dem Filtrieren des Mg-Nd. ist es dort, wo kein Rührwerk zur Verfügung steht, welches Filtrieren schon nach einer halben Stunde ermöglicht, unbedingt notwendig, denselben 24 Stunden absitzen zu lassen, da sonst, wie Vf. zeigt, erheblich zu niedrige Zahlen erhalten werden. (Chem.-Ztg. **30**. 542—43. 2/6.) DITTRICH.

Emile Jaboulay, *Ermittlung des Kohlenstoffs in den Eisenlegierungen.* Die einfachste u. genaueste Methode zur Best. des C in Eisenlegierungen ist zweifelsohne die direkte Verbrennung im O-Strome. Da jedoch diese bei einzelnen Verbb., wie z. B. Ferrochrom, nur sehr schwierig vor sich geht, empfiehlt Vf. statt der von einzelnen angewandten Chlormethode die Anwendung von *Oxylith* zur O-Erzeugung. Dasselbe gibt bekanntlich bei einfacher Berührung mit W. O und eignet sich durchaus für derartige Unterss. Der Generator steht mittels eines Dreiweghahns zur Linken in Verb. mit einem MAQUENNEschen Rohr und einer Waschflasche, KOH-Lsg. enthaltend, und zur Rechten mit 2 U-Röhren, enthaltend Natronkalk, bezw. trocknes $CaCl_2$. Zum Erhitzen dient ein HERAEUSscher elektrischer Ofen (Modell C_2), das Erhitzungsrohr ist 45 cm lang mit einem inneren Durchmesser von 40 mm, das Verbrennungsrohr 67 cm lang mit einem inneren Durchmesser von 25 mm. Zur Rechten des Ofens befinden sich noch ein $CaCl_2$-Rohr, das Absorptionsrohr u. ein MAQUENNEsches Rohr mit etwas H_2SO_4. Zweckmäfsig wird man stets, besonders bei S-reichen Legierungen, wie z. B. *Ferromolybdänen*, noch ein Rohr mit Chromsäure einschalten. Zum Auffangen der CO_2 dienen 12 cm lange U-Röhren mit 3 Hähnen, enthaltend $CaCl_2$, bezw. Natronkalk. *Ferrowolfram*, *-vanadin* und *-titan* lassen sich leicht direkt im O-Strome oxydieren, *Ferrochrom* u. *Ferrosilicium* mischt man zweckmäfsig mit Mennige oder noch besser nach dem Vorschlage von BREARLEY und IBBOTSON (The analysis of steel works materials) mit Bi_2O_3. Die Anwendung des letzteren empfiehlt sich auch bei der Unters. von *Ferromolybdänen*, obwohl diese auch leicht allein verbrennen, und bei der Best. von *Ferromangan*. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. angewandten Gewichtsmengen (g) der betreffenden Legierung und des event. erforderlichen Bi_2O_3:

	Bi_2O_3		Bi_2O_3
Ferrowolfram mit C unter 1%	3 g —	Ferromangan	0,5 g 1,5
„ „ 1—5% C .	1 „ —	Ferromolybdän	1 „ 1
Ferrovanadin	1 „ —	Ferrosilicium mit 25—33% Si	0,5 „ 5
Ferrotitan	1 „ —	„ „ 50% Si . .	0,5 „ 10
Ferrochrom (5—10% C) . .	0,5 „ 1,5	„ „ 75—85% Si	0,5 „ 16
„ (unter 5% C) . .	1 „ 3		

Die Arbeitsweise ist so, dafs man über das im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr befindliche Metall, bezw. Metallgemisch 10—15 Minuten einen CO_2-freien Strom streichen läfst und dann den Ofen so reguliert, dafs man ohne Änderung der Stromintensität in 30—35 Minuten eine Temperatur von 950—1000° erreicht. Bei Anwendung von Bi_2O_3 tritt die Verbrennung etwa nach 10—15 Minuten Erhitzen ein, bei Abwesenheit von Bi_2O_3 dauert es etwas länger. Nach 30—35 Minuten läfst man wieder 20—30 Minuten einen Luftstrom durch den App. streichen.

(Rev. générale de Chimie pure et appl. **9**. 178—80. 13/5. [März.] Ugine [Saovien]. Soc. anonyme électrometallurg. Procédés P. GIROD.) ROTH-Cöthen.

G. Velardi, *Über den Nachweis von Borsäure.* CASTELLANA (Gaz. chim. ital. **36**. I. 106; C. **1906**. I. 1187) hat zum Nachweis von Borsäure die Anwendung von Kaliumäthylsulfat empfohlen, das auch nach Vf. manche Vorteile bietet. Jedoch ergaben Proben mit *Natriumborat*, *ammoniakal. Kupferchlorür*, *Kupfercarbonat*, *Chlornatrium*, *Chlorammonium*, *Natriumphosphat* und *Chloral* stets eine mehr oder minder deutliche Grünfärbung beim Entzünden ihrer Dämpfe, so daſs also, entgegen CASTELLANA, die Rk. nicht als spezifisch für Br anzusehen ist. *Borsäure* läſst sich weit empfindlicher, u. zwar noch bis zu $^1/_{10}$ mg Borat, mittels Curcumapapier nachweisen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 230—32. 15/5. [Mai.] Padua. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

V. Castellana, *Über den Nachweis von Borsäure.* Antwort auf die Notiz von VELARDI (vgl. vorst. Ref.). Die vom Vf. angegebene Rk. ist auch nach Unterss. anderer Forscher durchaus verläſslich, da bei Ggw. von Kupfersalzen oder Chloriden niemals eine Grünfärbung der Flammenränder zu beobachten war. $CuCl_2$ färbt entgegen VELARDI die Flamme nur blau, ebenso brennt sich bildendes Chloräthyl mit höchstens bläulich gefärbter Flamme. Bei der Ausführung der angegebenen Rk. verwendet man zweckmäſsig ein mehr breites und hohes Reagensrohr und erhitzt das Gemisch von wenigstens 5 Tln. Kaliumäthylsulfat mit 1 Tl. der gepulverten Substanz vorsichtig mit kleiner Flamme derart, daſs man das Rohr stets noch mit den Fingern halten kann. Besonders glänzend tritt die charakteristische Grünfärbung der Flamme auf, wenn man die Flamme abwechselnd stärker oder schwächer macht, bezw. der Mündung des Versuchsrohrs die dunkle Flamme eines Bunsenbrenners nähert. Ebensowenig wie die Ggw. von Kupfersalzen stört die von Phosphiten und Hypophosphiten beim Nachweis von Bor. Die Rk. von Borsäure gegen Curcuma wird bei Ggw. von Jodaten, Chloraten, Nitriten etc. (vgl. SPINDLER, Chem.-Ztg. **29**. 566; C. **1905**. II. 166) unsicher u. ist entgegen VELARDI an Empfindlichkeit der Rk. vom Vf. durchaus nicht überlegen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 232—36. 15/5. [Jan.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. Davidsohn, *Quantitative Bestimmung von Calciumoxyd, Calciumsulfat und Natriumsulfat in der Seife.* Das Verf. gründet sich auf die Unlöslichkeit von $CaSO_4$ u. Na_2SO_4 in absol. A., während $CaCl_2$ darin ll. ist. 4—5 g der betreffenden Seife werden in einem Becherglas mit ca. 400 ccm W. gekocht unter Umrühren, die Gesamtseife mit verd. HCl zers., nochmals unter Umrühren gekocht und dann nach Zusatz einer gewogenen Menge Wachs erwärmt, bis dieses völlig geschm. ist. Den erstarrten Fettkuchen bestimmt man nach dem Auswaschen mit HCl-haltigem W. nach den üblichen Methoden. Das Waschwasser vereinigt man mit der übrigen event. noch trüben Lsg., filtriert von etwaigen in HCl unl. Füllmitteln ab u. füllt auf 1 l auf. In 200 ccm dieser Lsg. bestimmt man die Gesamtschwefelsäure in der Siedehitze als $BaSO_4$, in weiteren 200 ccm fällt man das Gesamtcalcium, nach dem Übersättigen mit NH_3, mit Ammoniumoxalat, filtriert nach etwa 4 Stdn. ab, glüht im Platintiegel und wägt als CaO. Schlieſslich werden 200 ccm des Filtrats im Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, mit etwa 100 ccm absol. A. versetzt, nach einstündigem Stehen filtriert und mit absol. A. gewaschen. Das ammoniakal. gemachte Filtrat wird mit Ammoniumoxalat gefällt, nach 4 Stdn. filtriert, mit h. W. ausgewaschen und Nd. samt Filter nach dem Trocknen und Glühen im Platintiegel als CaO gewogen. (Seifensiederzeitung **33**. 438. 30/5. Berlin.) ROTH-Cöthen.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Metallreaktionen. Eine neue Reaktion des Nickels.* Erhitzt man gepulvertes und entwässertes Nickelsulfat oder auch Nitrat oder Chlorid am besten in einem halbkugeligen Porzellanschälchen mit der gleichen Menge völlig trockenen Methylaminchlorhydrats, so färbt sich die M. tiefdunkelblau, beim Abkühlen verschwindet die Färbung, und es hinterbleibt eine schmutzig graugelbliche, feste M., welche bald aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Erhitzt man von neuem, so tritt die Blaufärbung wieder auf und verschwindet beim Erkalten; die Rk. wird schon mit 0,1 mg Ni erhalten. — Entwässertes Co-Salz, in gleicher Weise mit Methylaminchlorhydrat erhitzt, gibt gleichfalls intensive dunkelblaue, ölige Tropfen, welche aber beim Erkalten ihre Farbe nicht ändern. (Chem.-Ztg. **30**. 556—57. 6/6.) DITTRICH.

Frehse, *Fälschung von Minium.* Das häufigste Fälschungsmittel für Minium ist Schwerspat, der vielfach durch Orange II aufgefärbt wird, damit sich der Zusatz nicht so leicht in der abgeschwächten Farbe der Mennige verrät. Auch Ocker ist beliebt. Zur Reinheitsprüfung behandelt man das Minium mit HNO_3 und einer reduzierenden organischen Substanz, z. B. A., Formol, Zucker, wobei sich reines Minium völlig löste. Beim Schütteln mit A. verrät sich eine Auffärbung mit Orange II durch Färbung des A. Eine als Malerfarbe bestimmte Probe Minium bestand aus 25% Minium, 66,7% Ocker u. 8,3% Schwerspat. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 176—77. 15/5.) WOY.

Nikolaus Matolcsy, *Die Bestimmung des Quecksilbergehalts des Decoctum Zittmanni auf elektrolytischem Wege.* In die mit HCl angesäuerte Fl. werden 2 Elektroden eingetaucht, von denen die eine aus einer Platinplatte, die andere aus einer (1,5 cm breiten, 3,5 cm langen) Goldplatte von bestimmtem Gewicht besteht. Letztere, die, wenn sie an einem Pt-Draht hängt, nur zu etwa $^2/_3$ in die Fl. hineinragen darf, ist mit dem negativen Pol verbunden. Als Stromquelle dienen 2 Akkumulatoren oder 4—6 Leclanchéelemente; im ersteren Falle ist die Elektrolyse in 3—4, im letzteren Falle in 12—14 Stdn. beendigt. Die Goldplatte wird mit A. und Ä. gewaschen, im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet und gewogen. Das nach der Vorschrift der ungarischen Pharmakopöe bereitete Decoctum Zittmanni fortior enthielt im Mittel 0,0745 g, das Decoctum Zittmanni mitius 0,021 g Hg pro Liter. (Pharm. Post **39**. 295. 13/5. Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Carl Goldschmidt, *Über die quantitative Bestimmung von Kadmium.* Kadmium fällt aus seinen Lsgg. quantitativ aus beim Kochen seiner Salzlsgg. in Gefäßen von Aluminium bei Ggw. einer Spur Chromnitrat und Kobaltnitrat. Al ist der Katalysator. Auch bei Ggw. anderer Metalle gelingt so die quantitative Best. durch Katalyse. (Z. f. anal. Ch. **45**. 344. 11/5.) BLOCH.

C. Reichard, *Über eine neue Reaktion des Zinns.* Wird eine kleine Menge fein pulverisierter Harnsäure mit einem Tropfen Zinnchloridlsg. durchtränkt, die M. darauf unter Umrühren tropfenweise mit kons. Natronlauge versetzt, bis nahezu alles gel. ist, und erhitzt, so bleibt, je nach der vorhandenen Zinnmenge ein grauer bis intensiv schwarzer Fleck zurück. Zinnoxydulverbb. geben diese Rk. nicht, ebensowenig Arsen- u. Antimonsäure. Pb und Cd liefern gleichfalls ein negatives Resultat. Kupferoxydhydrat wird beim Erhitzen auch ohne Zusatz von Harnsäure unter B. von CuO geschwärzt. Ein Gemisch von $HgCl_2$ mit Harnsäure erzeugt beim Erhitzen mit Natronlauge neben gelbem Oxyd ein rotbraun gefärbtes Prod. Wismut gibt allein die gleiche Rk. wie Zinn, jedoch ist eine Verwechslung der beiden Metalle wegen der Unlöslichkeit des Wismutoxydhydrats in Natronlauge

ausgeschlossen. Zinn ist noch in Mengen von 0,0001 g auf die angegebene Weise nachzuweisen. HNO_3 und HCl zerstören den schwarzen Rückstand nur langsam u. unvollständig, konz. H_2SO_4 hebt die schwarze Farbe dagegen schon in der Kälte sofort auf. (Pharm. Centr.-H. **47**. 391—94. 17/5.) DÜSTERBEHN.

Chemische Fabrik C. H. Boehringer Sohn, *Zur Untersuchung technischer Milchsäure.* Neuerdings erscheint *technische Milchsäure* auf dem Markte, welche mit freier Mineralsäure verfälscht ist. Es wird deshalb empfohlen, bei der Analyse technischer Milchsäure auf H_2SO_4, HCl, Sulfate und Chloride zu prüfen. Aufserdem prüfe man auf Eisen (mit K_4FeCy_6). Die Gehaltsgarantie der nach Gewicht verkauften technischen Milchsäure sollte stets nach Gewichtsprozenten erfolgen; eine Garantie nach Volumenprozenten ist unzulänglich, da durch Verunreinigungen (Zucker, Dextrin, Salze) die D. der S. geändert wird. (Färberzeitung **17**. 153—55. 15/5. Nieder-Ingelheim a. Rh.). PRAGER.

G. Guérin, *Bestimmung der Harnsäure.* Man löst in 120—125 ccm Harn 1 g wasserfreie Soda, filtriert den Nd. von Erdalkaliphosphat ab, versetzt 100 ccm des Filtrats mit 25 ccm einer Lsg. von 50 g Ammoniumnitrat in W. ad 100 ccm, gibt 5 ccm NH_3 hinzu und läfst bis zum anderen Tag stehen. Man sammelt alsdann das ausgefällte Ammoniumurat auf einem Filter, wäscht mit einer Lsg., die 10% Ammoniumnitrat und 1% NH_3 enthält, nach, spritzt den Filterinhalt mit Hilfe von 100 ccm W. in einen Erlenmeyerkolben, gibt 40 ccm 50%ig. H_2SO_4 hinzu, erwärmt die Fl. auf 50° u. titriert mit einer 0,15%ig. $KMnO_4$-Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung. 1 ccm dieser $KMnO_4$-Lsg. entspricht 0,003 56 g Harnsäure. Das Verf. ist bei eiweifshaltigem Harn direkt anwendbar. Harne mit Harnsäuresediment müssen zuvor auf dem Wasserbade bis zur Lsg. der Ausscheidung gelinde erwärmt werden. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 516—17. 1/6.) DÜSTERBEHN.

G. Gérard, *Reaktion des Theobromins.* Versetzt man eine klare Lsg. von 0,05 g Theobromin in 3 ccm Wasser und 6 ccm Natronlauge mit 1 ccm NH_3 und 1 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lösung und schüttelt das Ganze durch, so erhält man eine durchscheinende, farblose, viel Luftblasen einschliefsende M., die sich bei 60° verflüssigt und beim Wiedererkalten zu einer farblosen, durchscheinenden Gallerte erstarrt, die bei Abschluſs von direktem Sonnenlicht wochenlang beständig ist. Diese, wahrscheinlich auf der B. von Silbertheobromin beruhende Gallerte wird noch von 0,01 g Theobromin hervorgerufen. Kaffeïn gibt die Rk. unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 476—77. 16/5. [2/5.*].) DÜSTERB.

Jean Vamvakas, *Nesslers Reagens als Mittel des Nachweises von Saponin.* Ein aus England stammendes Präparat mit dem Namen *Liqueur Lautain* war ein wss. Extrakt der Seifenwurzel, Saponia officinalis, D. 1,140, reagierte sauer, war braun gefärbt, roch nach Bananen und enthielt 1,6% Zucker. Es diente zur Bereitung schäumender Getränke. Bei der Prüfung dieses Präparates fand Vf. eine neue Rk. gegen NESSLERsches Reagens. Kocht man eine Saponin enthaltende Fl. auf u. versetzt sie nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen NESSLERschem Reagens, so bildet sich ein gelber oder orangefarbener Nd., der sich nach einigen Stunden schmutzig grüngrau, dann grau, schliefslich bleigrau verfärbt. Ohne Aufkochen fällt der Nd. sofort grau u. wird allmählich grauschwarz oder grünlichgrau. Nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure oder einer konz. Weinsäurelsg. bildet sich ein Nd. nicht.

Vf. kocht 100 ccm auf, klärt mit Bleiessig, filtriert, bringt den Nd. in ein Kölbchen, zers. ihn hier durch H_2S, wobei sich bei Ggw. von Saponin ein starker

Schaum zeigt, filtriert, kocht das Filtrat zur Vertreibung des H_2S und teilt es in drei Teile. Ein Teil wird direkt mit NESSLERschem Reagens geprüft, wobei sich die obige Fällung zeigt. Der zweite Teil wird mit NESSLERschem Reagens aufgekocht, wobei ein schwerer grüngrauer oder schwarzgrauer Nd. ausfällt. Zum dritten Teil gibt man einige Tropfen konz. Weinsäurelsg., teilt ihn abermals u. kocht eine Hälfte auf, während die andere stehen gelassen wird. Beide Male zeigt sich kein Nd. Die Rk. tritt sehr gut mit Brauselimonaden und ähnlichen Getränken ein, sie versagt bei Bier u. schäumenden Weinen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 161—63. 15/5. Canea.) WOY.

K. Siegfried, *Cantharidinbestimmungen.* Nach einer kritischen Besprechung des Verf. des D.A.B. u. der von PANCHAUD für die neue Schweizerische Pharmakopöe ausgearbeiteten Methode schlägt Vf. folgende Abänderung der letzteren vor. 15 g Canthariden pulver übergießt man in einem 250 ccm-Erlenmeyerkolben mit 150 g Chlf., setzt 1 ccm HCl hinzu, schüttelt einige Minuten kräftig um, läßt das Gemisch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, filtriert 100 g durch ein glattes Filter von 18 cm Durchmesser in ein 200 ccm-Erlenmeyerkölbchen u. destilliert das Chlf. vorsichtig im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur ab. Auf den Rückstand läßt man kräftig 10 ccm PAe. fließen, schwenkt gut um und filtriert durch ein gewogenes, glattes Filter von 9 cm Durchmesser. Den im Kölbchen verbliebenen Rest spritzt man mit PAe. auf das Filter, spült Kölbchen und Filter mit PAe. nach u. trocknet das Filter bei 50°. Das Gewicht des Filterinhalts soll mindestens 0,08 g betragen, entsprechend 8% Cantharidin. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 342—45. 2/6.) DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Über die Bestimmung von Amylozellulose (unlöslicher Amylosen) in natürlicher Stärke.* Das vom Vf. angegebene Verf. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 389; C. **1905**. II. 1557) bedarf bei der Anwendung auf natürliche Stärke einiger Abänderungen. Grundlage des Verf. bildet die Beobachtung von ROUX, daß auch die am schlechtesten zu behandelnden Amylozellulosen in W. von 145° l. sind, u. daß mit einem Malzauszuge behandelte Stärke auf 145° erhitzt und dann auf 65° abgekühlt ihre gesamte Stärkesubstanz verzuckert.

Man verteilt 2,5 g Stärke fein in 50 ccm W., hält ½ Stde. lang auf 145—150°, kühlt auf 65° ab und gibt sofort 10 ccm eines 10%igen Malzauszuges zu, füllt nach Beendigung der Verzuckerung auf 200 ccm auf, filtriert, verzuckert 100 ccm mit 1 ccm H_2SO_4. im Autoklaven, neutralisiert, füllt auf 200 ccm auf und bestimmt die Glucose. Der erhaltene Wert α stellt die Summe der Amylosen + der reduzierenden Substanz aus 10 ccm Malzauszug als Glucose berechnet dar. In weiteren 2,5 g bestimmt man die bei 100° l. u. verzuckerbare Amylose (β) indem man sonst gleich verfahrend nur bis 100° erhitzt. In einer dritten Menge von 2,5 g bestimmt man die bei 65° verzuckerbare Amylose (γ), zu welchem Zweck man erst auf 100° erwärmt, um die Substanz aufzulösen, dann 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, im übrigen wie vorher verfährt. $\alpha-\gamma$ stellt dann die zwischen 65—150°, $\alpha-\beta$ die zwischen 100—150°, die Differenz dieser beiden Werte die zwischen 65 bis 100° unl. und unverzuckerbaren Amylozellulosen dar. Die Glucosewerte rechnet man auf Stärke um. Den Wert für die Gesamtstärke erhält man durch Abzug des Malzwertes der angewandten 10 ccm von α. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 166 bis 167. 15/5. Paris. Lab. des brasserie de l'Institut PASTEUR.) WOY.

Lucien Robin, *Zur Bestimmung des Rohrzuckers, reduzierender Zucker und der Stärke in Schokolade.* Man verreibt 12 g der geraspelten Schokolade in einer Porzellanschale mit k. W. fein an, spült den Brei in einen Kolben über und benutzt

hierzu im ganzen genau 115 ccm W. Hierauf gibt man 5 ccm einer 5%ig. Bleiessiglsg. zu und hat jetzt die gesamte Zuckermenge der 12 g in 120 ccm Fl. gel. Man filtriert und benutzt das Filtrat zur direkten Polarisation, zur Polarisation nach Inversion u. zur Best. des reduzierenden Zuckers. Zur Inversion erhitzt man 50 ccm Filtrat + 5 ccm reiner HCl 10 Minuten lang auf 70°, füllt nach dem Erkalten genau auf 55 ccm auf und klärt, wenn nötig, mit etwas Kohle. Die Best. des reduzierenden Zuckers führt Vf. titrimetrisch mit gestellter FEHLINGscher Lsg. aus. Die quantitative Best. der in der Schokolade befindlichen Stärke kommt dann in Betracht, wenn die mkr. Prüfung eine fremde Stärkeart hat erkennen lassen. Alsdann wird der bei der Klärung mit Bleiessig erhaltene Nd. mit k. W. ausgewaschen, mit dem Filter in einen Kochkolben gebracht und mit 80 ccm W. + 10 ccm HCl mindestens 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert den gesamten Kolbeninhalt, wäscht in einem 500 ccm-Kolben aus und titriert die gebildete Glucose mit FEHLINGscher Lsg. Man berechnet den Gehalt der Schokolade an Kakaosubstanz und setzt für den natürlichen Stärkegehalt des Kakaos 9,67%, auf 100 Teile Kakaosubstanz berechnet, ein. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 171—75. 15/5. Paris. Städt. Lab.) WOY.

P. Harang, *Über die Bestimmung der Trehalose in verschiedenen Proben von Trehala.* Vf. hat in 3 verschiedenen Trehalaproben den Trehalosegehalt bestimmt, indem er je 10 g der von den Insekten u. dem größten Teil der anhaftenden Dornen befreiten, zuvor pulverisierten Proben viermal 20 Minuten lang mit je 50 ccm 75%ig. A. auskochte, die alkoh. Auszüge filtrierte, im Vakuum zur Trockne dampfte, den Rückstand in 100 ccm Thymolwasser wieder aufnahm und auf diese Lsg. Trehalase in der früher (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 16; C. **1906**. I. 404) angegebenen Weise einwirken ließ. Die 3 Proben enthielten 13,25% W. u. 27,19% Trehalose, bezw. 9,90% W. und 24,47% Trehalose, bezw. 10,29% W. und 21,06% Trehalose, entsprechend 30,48, 27,16, 23,48% Trehalose, auf Trockensubstanz berechnet. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 471—73. 16/5. [4/4.*] Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERB.

R. Kayser, *Citronensäure im Himbeersaft.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 155—58; C. **1906**. I. 1851) zeigt Vf., daß bereits R. KRŽIŽAN und W. PLAHL (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **11**. 207; C. **1906**. I. 1290) und RUD. KUNZ (Z. Österr. Apoth.-V. **43**. 749—51; C. **1905**. II. 791) in Himbeersäften Citronensäure gefunden hatten. Dagegen bedarf die Angabe von ED. SPÄTH (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **4**. 920; C. **1901**. I. 1239), welcher sagt, daß im Himbeersaft hauptsächlich Äpfelsäure neben geringen Mengen Citronensäure vorhanden sei, einer Einschränkung, und es sind in dieser Frage noch weitere Untersuchungen nötig. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 191. 30/5. [23/5.] Nürnberg.) DITTRICH.

H. Franke, *Beitrag zur Bestimmung von Kakaoschalen in Kakaopräparaten.* Das FILSINGERsche Schlämmverf. zur Best. von Kakaoschalen in Kakaopräparaten (Z. f. öffentl. Ch. **5**. 27—30; C. **99**. I. 645) liefert zu niedrige Zahlen, da durch das W. auch die darin l. Bestandteile der Kakaoschalen, insbesondere Kohlehydrate u. Gerbsäuren, ausgezogen werden und der Best. entgehen. Nach Verss. des Vfs. betrugen diese Gewichtsverluste bei gerösteten Kakaoschalen 21,90 und 21,69%, bei Kakaosorten dagegen, welche durch Imprägnierung mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen sind und infolgedessen stärker durch W. zersetzt werden, 29%. Vf. schlägt deshalb vor, die durch Schlämmanalyse erhaltenen Zahlen mit bestimmten Faktoren, bei nicht alkalisiertem Kakao etwa mit 1,27, bei alkalisiertem dagegen mit einer höheren Zahl, nach Maßgabe der bei der Aschebest. erhaltenen Pottasche-

menge, zu multiplizieren, um so die wahren Werte zu erhalten. (Pharm. Centr.-H. **47**. 415—17. 24/5.) DITTRICH.

Küttner und Ullrich, *Ein einfaches Rahmfettbestimmungsverfahren.* Für die Best. des Fettes im Rahm fehlt es heute noch an einer guten und rasch ausführbaren Methode, welche besonders infolge des Strebens, an Stelle der Milch nur den Rahm den Molkereien zu liefern, nötig ist. Vff. prüften ein von dem Molkereitechnischen Institut SICHLER & RICHTER, Leipzig bekanntgegebenes Rahmfettbestimmungsverf., welches das Abwägen des Rahmes umgeht. In einen Rahmbutyrometer werden annähernd 3 ccm Rahm hineingegeben und die angewandte Menge an einer Teilung abgelesen, sodann wird eine Verdünnung mit 10 ccm W. vorgenommen, gut geschüttelt und weiter wie bei Milch nach der Schwefelsäuremethode verfahren. Zur Berechnung dient eine besondere Tabelle. Die Resultate von 100 Analysen zeigen mit den nach dem gewichtsanalytischen GOTTLIEB-ROESEschen Verf. erhaltenen Zahlen sehr gute Übereinstimmung; im Durchschnitt ergab das volumetrische Verf. ein Plus von 0,17%, nur in einigen Fällen wurden 0,4 bis 0,5% mehr erhalten. Die neue Methode eignet sich deshalb sehr gut für die Praxis dort, wo es auf Schnelligkeit und bequeme Ausführung ankommt, und kann auch für Nahrungsmittellaboratorien für orientierende Unterss. empfohlen werden. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 162—66. Leipzig. 15/5. [4/5.].) DITTRICH.

Lotterhos, *Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Fettbestimmung im Rahm.* Vf. beschreibt u. prüft ebenso wie KÜTTNER u. ULLRICH (s. vorst. Ref.) den SICHLER & RICHTERschen App. und kommt zu gleichem Resultat wie diese. (Milch-Ztg. **35**. 255—56. 2/6. Leipzig. Molkereitechnisches Institut.) DITTRICH.

E. Seligmann, *Über das Verhalten der Kuhmilch zu fuchsinschwefliger Säure und ein Nachweis des Formalins in der Milch.* (*Zur Abwehr.*) In Entgegnung der EICHHOLZschen Kritik (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 499—500; C. **1905**. II. 1814) seines Verf. weist Vf. nach, daſs nach den in der Literatur vorhandenen Angaben und nach den von ihm selbst festgestellten Tatsachen das aus Na_2SO_3 hergestellte SCHIFFsche Reagens in schwach schwefelsaurer Lsg. viel empfindlicher ist zum Nachweis von geringen Mengen Formalin als das durch SO_2 erhaltene; letztere muſs zur richtigen Herst. des Reagens stets im Überschuſs angewendet werden, u. sie stumpft dadurch die Wrkg. der Eiweiſskörper so ab, daſs sie die ihnen eigentümlichen Rkk. nicht mehr geben. — Das Dest.-Verf. wollte Vf. nicht beseitigen, vielmehr nur ein Mittel an die Hand geben, Formalin rasch oder auch dort nachweisen zu können, wo Destillationseinrichtungen fehlen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 268—70. Juni.) DITTRICH.

C. E. Carlson, *Die Guajakblutprobe und die Ursachen der Blaufärbung der Guajaktinktur.* Bei Vornahme der Guajakblutprobe ist dem „ozonhaltigen" Terpentinöl H_2O_2 (3%) vorzuziehen; dieses übt dieselbe Wrkg. aus wie Terpentinöl, gibt aber eine sichere und schärfere Rk. — Terpentinöl, auch altes, das der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesen ist, enthält kein Ozon, auch kein H_2O_2. Auch wird Guajaktinktur weder durch O der Luft, noch durch Ozon oder O in statu nascendi oxydiert oder blau gefärbt. Die Anwendung des Terpentinöls bei der Blutprobe hängt von der B. molekular gebundener Hydroxylgruppen ab, die durch direkte Addition die Guajaktinktur blau färben können. — Die Blaufärbung der Guajaktinktur durch Blut bei Ggw. von Terpentinöl oder H_2O_2 beruht auf einer im Blute vorkommenden organischen Verb. Die Rk. verläuft so, daſs diese Verb. aus dem H_2O_2 oder dem Terpentinöl OH aufnimmt und damit eine labile Verb. bildet, die

dann fast augenblicklich das OH an die Guajaktinktur abgibt. — Speichel hat die Fähigkeit, bei Ggw. von H_2O_2 Guajaktinktur blau zu färben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 69—80. 19/5. [12/4.] Lund.) RONA.

P. Soltsien, *Die Sesamölreaktionen.* (Vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 7. 28; C. **1906**. I. 787.) Beim Ausschütteln mit 90%ig. A. allein geht sowohl derjenige Stoff in diesen aus dem Sesamöl über, der die Furfurolrk. bedingt, als auch derjenige, der die Zinnrk. bedingt. Dagegen fand Vf. beim Ausschütteln mit HCl, D. 1,125, die Vermutung von KREIS bestätigt, daſs die Furfurolrk. und die Zinnrk. des Sesamöls nicht durch denselben Stoff bedingt und unabhängig voneinander sind. Ebenso ist die Zinnrk. unabhängig von der BISHOPschen Rk. Gibt ein Sesamöl aus irgend einem Grunde die Furfurolrk. und die BISHOPsche nicht mehr, so wird man es unter Umständen noch durch die Zinnrk. identifizieren können. Beim Ausschütteln von Fettgemischen mit Sesamöl (*Margarinefett*) kommt man entsprechend schneller zum Ziele, auch wenn man mit KREIS zum Ausschütteln HCl, D. 1,19, anwendet, und kann man dann mit derselben Probe behufs Identifizierung beide Rkk. nacheinander ausführen. — In einer Anmerkung weist Vf. auf einen Schreibfehler in der früheren Arbeit (l. c.) hin. Bei Empfehlung des Acetons als Käsefettextraktionsmittel muſs es heiſsen, daſs harte Käse (nicht weiche) direkt mit Aceton extrahiert werden können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 138. Juni. Görlitz.) ROTH-Cöthen.

P. Surre, *Nachweis einer Wässerung von Wein und Milch.* Vf. benutzt hierzu die Diphenylaminrk. auf Salpetersäure, die er durch besondere Vorbereitung der zu prüfenden Fl. besonders verschärft. Man neutralisiert 50 ccm Wein genau mit Ätzkalk, trocknet in einer Porzellanschale unter Sandzusatz ein, zerreibt den trockenen Rückstand, spült das an der Schalenwand Haftende mit 2 ccm W. ab und gibt zur gesamten M. 50 ccm absol. A. zu, schüttelt einige Minuten, filtriert, verjagt den A., nimmt den Rückstand mit 2 ccm W. auf, gibt 0,2 g Knochenkohle zu, dampft auf 1 ccm ab u. läſst die Fl. durch ein Filter direkt auf die Diphenylaminlsg. in konz. H_2SO_4 auftropfen. Ein mit 10—15% W., das 0,0035 g N_2O_5 im Liter enthielt, gewässerter Wein, gab die N_2O_5-Rk. sehr deutlich, während reine Weine die Rk. bisher noch nicht gegeben haben.

Bei Milch bringt man 100 ccm mit 1 ccm Eg. durch $^1/_2$-stdg. Kochen auf dem Wasserbade zum Gerinnen, filtriert, dampft 50 ccm mit Sand ein, gibt schlieſslich 2 ccm W. zu, mischt mit 25 ccm absol. A. gut durch, filtriert und verfährt weiter wie oben. Natürlich sind alle zur Verwendung kommenden Reagensien sorgfältig auf N_2O_5 zu prüfen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 163—65. 15/5. Toulouse. Städt. Lab.) WOY.

J. Brand u. **J. Jais**, *Zur Farbbestimmung der Würze und des Bieres mit $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normaljodlösung.* Die Anzahl ccm $^1/_{10}$-, bezw. $^1/_{100}$-n. Jodlsg., welche zu 100 ccm W. hinzugegeben werden müssen, bis die gleiche Farbe erhalten wird, werden als Ausdruck für die Farbe des Bieres angegeben. Da durch Zugeben von $^1/_{100}$-Lsg. ein wesentlich gröſseres Volumen erhalten wird als durch $^1/_{10}$-Lsg., ist eine Umrechnung event. durch Multiplikation mit 10 nicht gut möglich. Vff. haben deshalb Tabellen berechnet (siehe Original), welche eine leichte Umrechnung nach beiden Angaben gestatten. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 337—39. 1/6. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.) DITTRICH.

Carl Wolff, *Eine vereinfachte Kaffeinbestimmung im Rohkaffee.* Der nach dem von TRILLICH u. GÖCKEL abgeänderten SOCOLOFFschen Verf. (Extraktion des mit

Ammoniak durchfeuchteten Kaffees mit Essigäther) erhaltene Verdampfungsrückstand des Essigäthers wurde mit Magnesiamilch gekocht, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Durch Chlf. wurde daraus das Kaffeïn gel., die Lsg. im Kjeldahlkolben verdampft, im Rückstand N bestimmt u. daraus das Kaffeïn berechnet. In einer anderen Versuchsreihe wurde der Kaffee durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit Essigäther extrahiert; die Resultate stimmten mit den früheren gut überein. Da Kaffeïn in Chlf. sll. ist, wurde versucht, dasselbe dem Kaffee durch direktes Extrahieren mit Chlf. zu entziehen; es waren dazu 8 Stunden nötig, um die gleichen Zahlen für Kaffeïn wie nach SOCOLOFF zu erhalten. Für gerösteten Kaffee eignet sich dies Verf. jedoch nicht, die damit erhaltenen Werte waren ungleichmäfsig u. zu niedrig. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 186—89. 30/5. [19/5.] Breslau. Lab. von Dr. R. WOY.)

DITTRICH.

L. Georges und **Gascard**, *Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Morphins in der Toxikologie.* Die Verff. von MAYER, Fällung des Morphins durch eine KJ-HgJ_2-Lsg., und von GÉRARD, Best. des vom Morphin absorbierten Jods, sind nicht sehr zuverlässig. Auf der Suche nach einer besseren Methode haben Vff. gefunden, dafs eine neutrale oder schwach saure Morphinlsg. durch Jodsäure gelb bis rötlichgelb, durch weiteren Zusatz von NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. mehr oder weniger intensiv braungelb gefärbt wird, und dafs die Intensität dieser Färbungen in direkter Beziehung zur Menge des reagierenden Morphins stehen, so dafs auf diese Weise das Morphin kolorimetrisch, etwa mit Hilfe des DUBOSCQschen App., bestimmt werden kann. Die Jodsäurefärbung ist am deutlichsten in Verdünnungen von 1 : 500 bis 1 : 5000, die Jodsäure-Ammoniakfärbung in Verdünnungen über 1 : 2500. Man braucht zur Ausführung der Best. eine 0,1256%ig. Morphinchlorhydratlsg., eine 5%ig. Jodsäurelsg. und 10%ig. Ammoniakflüssigkeit. — Die Färbung durch Jodsäure allein (man verwendet 5 ccm der erwähnten Lsg. auf 5 bis 20 ccm der zu untersuchenden Fl.) hat nach einer halben Minute ihren Höhepunkt erreicht und bleibt eine Viertelstunde unverändert, während die Jodsäure-Ammoniakfärbung 2—3 Minuten zu ihrer vollen Entw. braucht. Der Zusatz der Reagenzien mufs möglichst gleichzeitig bei der Versuchs- u. der Vergleichsflüssigkeit erfolgen. — Da die Reduktion der Jodsäure bei dem nach der Methode von STAS-OTTO isolierten Morphin keine Rk. von absoluter Identität ist, müssen in solchen Fällen auch die beiden gewichtsanalytischen Methoden zur Anwendung kommen. Das zweite Verf. dient zur Kontrolle des ersteren. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 513—16. 1/6.)

DÜSTERBEHN.

Nikolaus Matolcsy, *Über die Alkaloidbestimmung von Cortex, Extractum und Tinctura Chinae.* Die quantitative Best. der Chinaalkaloide wurde in der früher angegebenen Weise (Pharm. Post **37**. 177 u. 193; C. **1904**. I. 1299) ausgeführt, mit der Abänderung, dafs zur Extrahierung der Gesamtalkaloide Amylalkohol verwendet wurde, weil sich in diesem Lösungsmittel nicht nur das Chinin, sondern auch die übrigen Chinaalkaloide gut lösen. Festgestellt wurde, dafs *Amylalkohol* aus einer gesättigten Kochsalzlsg. 1% W. aufnimmt, dafs 10 ccm einer gesättigten amylalkoholischen Lsg. 2,78 g *Chinin*, bezw. 1,48 g *Chinidin*, 0,13 g *Cinchonin*, 0,80 g *Cinchonidin*, u. dafs 10 ccm einer gesättigten äth. Lsg. 0,21 g Chinin, bezw. 0,11 g Chinidin, 0,004 g Cinchonin und 0,03 g Cinchonidin enthalten. — Zur Best. des Alkaloidgehalts der Chinarinde kochte Vf. 4 g derselben mit ca. 30 ccm angesäuertem W. aus, filtrierte den Auszug in ein 150 ccm-Glas, wusch den Filterinhalt bis zu einem Gesamtfiltrat von 50 ccm mit W. nach, machte das Filtrat mit Kalkmilch alkal., setzte 59,40 ccm Amylalkohol u. 20 g NaCl hinzu, schüttelte, pipettierte von der amylalkoh. Schicht 30 ccm in ein gewogenes Schälchen ab, verdunstete das Lösungsmittel vorsichtig, trocknete den Rückstand bei 100° und brachte ihn zur

Wägung. Diesen Rückstand, welcher die Gesamtalkaloide vorstellte, löste Vf. in 50 ccm angesäuertem W. auf, machte die Lsg. mit Natronlauge alkal., gab 20 g NaCl und 20,2 ccm absol. Ä. hinzu, schüttelte, pipettierte 10 ccm der äth. Schicht ab, verdunstete den Ä., trocknete den Rückstand, das Chinin + Chinidin, und brachte ihn zur Wägung. In analoger Weise wurde die Best. beim Extrakt u. bei der Tinktur ausgeführt. Gefunden wurden in Cortex chinae succirubr: 9,93, 10,28% Gesamtalkaloide, 5,99, 6,20% Chinin + Chinidin, in Cortex chinae convolut.: 6,34, 7,30% Gesamtalkaloide, 4,26, 4,25% Chinin + Chinidin, in Cortex chinae calisayae: 2,90% Gesamtalkaloide, 1,82% Chinin + Chinidin, in Extractum chinae: 6,21, 6,06% Gesamtalkaloide, 2,98, 2,64% Chinin + Chinidin, in Tinctura chinae: 0,5399, 0,4363, 0,5379% Gesamtalkaloide, 0,1441, 0,2217, 0,2640% Chinin + Chinidin. (Pharm. Post **39**. 345—47. 3/6. Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Henry R. Procter, *Die Gerbmaterialanalyse auf der Prager Konferenz.* Die Arbeit enthält die Vorschläge, die Vf. der nächsten Konferenz bezüglich der Gerbmaterialanalyse vorzulegen beabsichtigt. Vf. beschäftigt sich zunächst mit der Frage der Filtration, dann mit den Ansprüchen, die an ein gutes Hautpulver zu stellen sind, doch sei bezüglich dieser Ausführungen auf das Original, bezw. spätere Berichte verwiesen. (Collegium **1906**. 173—79. 2/6. [17/5.].) ROTH-Cöthen.

F. Utz, *Der Nachweis von Petroleumdestillaten im Terpentinöl.* (Vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 217; C. **1904**. II. 1262.) Vf. kritisiert die bisher zur Wertbest. des Terpentinöles vorgeschlagenen Methoden und kommt dabei zu dem Schluß, daß ein sicheres Urteil über die Güte eines Terpentinöles sich nur unter Verwendung des Refraktometers und unter gleichzeitiger Benutzung des HERZFELDschen App. abgeben läßt. Man bestimmt die Refraktion des betreffenden Öles, ferner den in rauchender H_2SO_4 unl. Anteil desselben und die Refraktion dieses Anteils. (Apoth.-Ztg. **21**. 399—400. 19/5. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

Basilius Malenkovic, *Beitrag zum Nachweis von Verfälschungen im Naturasphalt.* Vf. hält den Ausführungen KÖHLERs (Chem.-Ztg. **30**. 36; C. **1906**. I. 608) die Gegensätze gegenüber, welche zwischen den verschiedenen Erdpechen (Naturasphalt) und Petrolpechen bestehen. Der Schwefelgehalt ist bei Naturasphalt in den meisten Fällen recht erheblich, bei Petrolpechen dagegen sehr niedrig. — Die Destillationskurve der Naturasphalte beginnt relativ niedrig u. steigt langsam an, Petrolpeche haben nur hochsiedende Fraktionen. Die Farbrkk. fallen für alle in Österreich verwendeten Erdpeche negativ aus, da Dernaer und Tataroser Asphalt Destillationsprodd. von Bergteer, also gar keine Erdpeche, sondern ein schwer zu klassifizierendes Prod. sind. Petrolpeche werden durch $HgCl_2$ nicht gefällt, Naturasphalte geben damit Fällung. Um die erweichenden Zusätze mit Ausnahme von Bergteer nicht als Verfälschung bezeichnen zu müssen, empfiehlt es sich, den technischen Begriff Naturasphalt auszuschalten. Allzugroße Mengen derartiger Zusätze werden vielfach wieder ausgelaugt u. machen den Asphalt oft wenig wetterbeständig. (Chem.-Ztg. **30**. 473—74. 16/5. Wien.) DITTRICH.

R. Thal, *Die Analyse von Ebonitgegenständen.* Ebonit soll aus bestem Parakautschuk und ca. 29% Schwefel bestehen und höchstens 0,6% Asche enthalten. Zur Analyse wurde der Ebonit nach Entfernung der Lackschicht mit einer Raspel gröblich zerkleinert. Die Aschenbest. erfolgte mit 1 g Substanz durch vorsichtiges Erhitzen über dem Bunsenbrenner und späteres Glühen vor dem Gebläse im Porzellantiegel. — Zur Schwefelbest. wurden 0,5 g in kleinen Portionen in 20 ccm rauchende HNO_3 unter leichtem Bewegen des Kölbchens eingetragen und sodann

alles auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine braunroten Dämpfe mehr weggingen. Nach Überführen in ein Schälchen u. Eindampfen wurde der Rückstand mit 3 Tln. KNO_3 und 4 Tln. Na_2CO_3 sehr vorsichtig verschmolzen. Aus der mittels Salzsäure erhaltenen Lsg. der Schmelze wurde durch Abdampfen die SiO_2 abgeschieden und das Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt; aus dem erhaltenen $BaSO_4$ wurde S berechnet. — Die Probe mit rauchender Salpetersäure (0,5 g sind in gleicher Weise wie oben zu lösen) muſs in der Durchsicht blank erscheinen; Aschengehalt über 0,6% trübt die Fl. Wie Vf. an einer gröſseren Zahl Analysen zeigt, genügt diese leicht auszuführende Probe zur raschen Entscheidung, ob der Ebonit nur aus Parakautschuk und Schwefel besteht oder verfälscht ist. — Zum Nachweis von Kautschukharzen und Kautschuksurrogaten verwendet Vf. die von HENRIQUES eingeführte Behandlung mit 8%ig. alkoh. NaOH. Etwa 1 g Ebonit wurde aus einem passenden cylindrischen Wägegläschen in einen weithalsigen, 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geschüttelt u. mit 100 ccm aus NaOH, aus Na u. 95%ig. A. bereiteter filtrierter 8%ig. Natronlauge übergossen. Der Kolben wurde, mit einem langen und weiten Steigrohr versehen, 4 Stunden auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt und der Inhalt sodann noch heiſs durch ein gewogenes Filter filtriert und gut ausgewaschen. Zu dem nach dem Trocknen bei 100—105° erhaltenen Gewicht müssen noch 5,5% des Trockenfiltergewichts zuaddiert werden, zum Ausgleich der durch die NaOH gelösten Filtersubstanz. Reiner Ebonit gibt dabei 99—101,5% extrahierten Ebonit. Eine Korrektion durch Best. des von der Natronlauge gelösten freien Schwefels und des vom Ebonit zurückgehaltenen Ätznatrons (durch Schwefel- u. Aschenbest.) des Ebonitrückstandes, ist nur nötig, wenn dieser weniger als 99% beträgt. (Chem.-Ztg. **30**. 499—501. 23/5. Chem. Abt. des Lab. des Kaiserl. russ. Kriegsministeriums.) DITTRICH.

Theodor Panzer, *Über den forensischen Nachweis neuerer Arzneimittel.* Bei Anwendung des Verf. von STAS-OTTO finden sich in der Fraktion I. (Ä., bei saurer Rk. der Fl.): Sulfonal, Trional, Veronal, Hedonal, Aspirin, Salipyrin (in nennenswerter Menge auch in Fraktion IV.) und Acetopyrin, in der Fraktion II. (Ä., bei alkal. Rk. der Fl.): Pyramidon, Antifebrin (auch in Fraktion I.), in der Fraktion IV. (Amylalkohol): Antipyrin, Phenacetin. Die in W. swl. Verbb. bleiben beim Aufnehmen des Abdampfrückstandes des alkoh. Auszuges in wenig W. zum Teil ungel., weshalb es sich empfiehlt, das Ungel. aufzubewahren und eventuell nachträglich mit W. auszukochen. Antipyrin, Pyramidon, Phenacetin und Antifebrin sind noch in Mengen von 0,05 g in 500 g Leichenteilen nachzuweisen; Antifebrin wird bereits in einigen Tagen durch Fäulnis zerstört, während die 3 anderen Verbb. auch nach längerer Zeit noch nachweisbar sind. — Für das *Pyramidon* hat Vf. folgende Rkk. aufgefunden. Der Körper zeigt die allgemeinen Alkaloidrkk., ist in konz. H_2SO_4 auch in der Wärme farblos l., wird in wss. Lsg. durch HNO_3 blau, durch wenig $FeCl_3$ gelb, durch mehr $FeCl_3$ violett, dann rot gefärbt und durch überschüssiges $FeCl_3$ rot gefällt. Auf Zusatz von MILLONs Reagens wird die wss. Lsg. vorübergehend blau, dann rot und scheidet endlich einen ziegelroten Nd. ab. Die wss. Lsg. scheidet auf Zusatz von überschüssiger starker Kalilauge einen weiſsen Nd. ab, der beim Schütteln mit Ä. in diesen übergeht; der Rückstand der äth. Lsg. zeigt die blaue Farbenrk. mit HNO_3 nicht mehr. (Apoth.-Ztg. **21**. 388. 16/5. Vortrag auf dem VI. internat. Kongr. in Rom.) DÜSTERBEHN.

E. Friedberger, *Zur forensischen Eiweiſsdifferensierung auf Grund der hämolytischen Methode mittels Komplementablenkung nebst Bemerkungen über die Bedeutung des Präzipitates für dieses Phänomen.* Die von NEISSER und SACHS (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 44; C. **1906**. I. 407) angegebene, auf dem GENGOU-MORESCHI-

schen Phänomen basierende Methode der forensischen Differenzierung von Blut ist als eine willkommene Ergänzung der UHLENHUTH-WASSERMANNschen Probe anzusehen. Es gelingt mittels des Komplementablenkungsverf. bei Verwertung wirksamer Sera auch mit Schweifs bis zu einer Verdünnung von $^1/_{10\,000}$ die typische Eiweifsrk. zu erhalten, wodurch Irrtümer bei der Beurteilung der Probe entstehen können. Es empfiehlt sich deshalb keineswegs, Sera, bezw. Quantitäten der einzelnen in Betracht kommenden Komponenten zu wählen, bei denen die Empfindlichkeit der Rk. über die für den Nachweis einer Eiweifsmenge von $^1/_{10\,000}$ erforderliche Grenze hinausgeht. Für das Zustandekommen der Komplementablenkung ist nicht die B. eines sichtbaren Präzipitates, sondern nur die Ggw. der beiden für die Präzipitation erforderlichen Komponenten notwendig. (Berl. klin. Wchschr. **43**. Nr. 15. Königsberg i/Pr. Hyg. Inst. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Rudolf Heinz, *Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.* Hinter den Fortschritten, die das *Kammerverf.* gemacht hat, sind nur Glover- und GAY-LUSSACscher Turm zurückgeblieben infolge des Mangels eines geeigneten Füllmaterials. Vf. weist auf die grofsen technischen u. ökonomischen Vorteile hin, welche die Anwendung von GUTTMANNschen Hohlkugeln als Turmfüllung gegenüber der Füllung mit Koks oder mit Platten hat. (Z. f. angew. Ch. **19**. 705—7. 20/4. [13/3.].) BLOCH.

H. Rabe, *Winkelkörper für Reaktionstürme.* Die Z. f. angew. Ch. **17**. 80; C. **1904**. I. 764 angestellten Berechnungen sind etwa um die Hälfte zu niedrig. Die vom Vf. eingeführten Füllkörper nehmen also sowohl hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit wie der Anlagekosten eine hervorragende Stelle unter den Reaktionstürmen ein. (Z. f. angew. Ch. **19**. 708. 20/4.) BLOCH.

A. G. Betts, *Die elektrolytische Behandlung von elektrolytischem Schwamm.* Vf. glaubt, dafs die Elektrochemie fast alle anorganischen, chemischen und metallurgischen Prozesse mit der Zeit verdrängen wird. — Der Schlammrückstand von der elektrolytischen Pb-Läuterung hat recht konstante Zus., wechselnd ist nur der Gehalt an Bi. Der beim Läutern von Cu restierende Schwamm ist wesentlich anders zusammengesetzt. Die Rkk. der darin enthaltenen, fein verteilten Metalle werden aufgezählt. Das bisher verwendete Verf. der Schlammbehandlung ist irrationell. Vf. gibt ein Schema eines gemischt elektrolytischen Verf., das zum Patent angemeldet ist. Dabei wird die Schwefelsäure billig regeneriert, Cu, Bi, Sb billig gewonnen; es braucht nur eine kleine Materialmenge mit NaOH aufgeschlossen zu werden; Ag, Au und Bi werden elektrolytisch gewonnen. Die elektrolytische Wiedergewinnung von Cu und Ferrisulfat, bei der Diaphragmen aus perforiertem Holz verwendet werden, dessen Löcher mit Asbestpfropfen verstopft sind, wird beschrieben. Bewegte Kohlenanoden u. Schaufelräder sorgen für gute Durchrührung der Fl. Das Sb wird aus SbF_3-Lsgg. ca. 99,5%ig. niedergeschlagen. Die Pb-Anoden werden durch Baumwollumhüllung geschützt, um die B. von SbF_5 zu verhindern. Das Ag wird aus methanschwefelsaurer Lsg., der ca. $^1/_{12}$‰ Gelatine oder Gummi arabicum zugesetzt wird, elektrolytisch abgeschieden. Es löst sich leicht von den Ag-Kathoden ab und ist vollkommen rein. Vf. stellt eine Kostenberechnung auf u. gibt eine Reihe von Schlammanalysen, ferner eine Tabelle für die Löslichkeit von Ag_2SO_4 in verschieden konz. H_2SO_4 zwischen 2 und 90°. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 25—34. Mai.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Racine, *Wasserlöslicher Kesselstein.* Eine zur Unters. eingesandte Absonderung aus dem Kesselwasser einer Pumpstation war in W. löslich und erwies sich hauptsächlich als ein Gemisch von 75,8% NaCl, 16,1% Na_2SO_4 und 8,7% $NaNO_3$. Da das an Chloriden und Nitraten arme Ruhrwasser verwendet war, konnte man vielleicht annehmen, daſs ein ungeeignetes Kesselsteinmittel zur Anwendung gelangte; doch lieſs sich darüber nichts ermitteln. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 168—69. Gelsenkirchen. 15/5. [28/4.].) DITTRICH.

Herm. Thiele, *Wasserlöslicher „Kesselstein“.* Vf. vermutet, daſs der von RACINE (s. vorst. Ref.) beschriebene wasserlösliche Kesselstein von Ausblühungen herrührt, welche an undichten Nähten, Armaturen, Dichtungen etc. sich zeigen, besonders wenn das Kesselwasser zur Vermeidung der Kesselsteinbildung mit Soda gereinigt wurde. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 191. 30/5. [17/5.] Dresden.) DITTRICH.

Gustav Rauter, *Anorganische chemische Industrie.* Bericht über die Fortschritte im zweiten halben Jahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 57—60. 5/2. 75—77. 20/2. 97—99. 5/3. 121—23. 20/3. Charlottenburg.) HAHN.

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.* Polemik gegen die Badische Anilin- u. Sodafabrik (vgl. Z. f. angew. Ch. 19. 334; C. 1906. I. 1058). (Z. f. angew. 19. 712—15. 20/4. [19/3.] Hamborn.) BLOCH.

Chr. Dralle, *Glasindustrie.* Bericht über die Fortschritte im zweiten und dritten Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 217—19. 20/5. 241—44. 5/6. Aachen.) HAHN.

E. Heyn, *Über die Nutzanwendung der Metallographie in der Eisenindustrie.* Vf. berichtet über im wesentlichen bekannte Fälle der Verwendbarkeit u. über die Richtung, in der sich metallographische Verff. in der Technik verwerten lassen, u. verweist besonders auf den Wert dieser Unterss. für die Materialkenntnis. Für einzelne Anwendungsgebiete werden Erläuterungen durch Abbildungen gegeben. (Stahl u. Eisen 26. 580—96. 15/5. [29/4.] Charlottenburg.) MEUSSER.

Friedrich Gloger, *Versuche über das Hammergarmachen von Kupfer mittels Silicium oder Siliciden.* Die Überführung des übergaren Kupfers in hammergares, d. h. die Reduktion des in dem fast völlig gereinigten Cu enthaltenen Cu_2O zu Cu geschieht gewöhnlich durch Eintauchen von Polstangen. Es enthält zwar danach 99,7% Cu, ist jedoch infolge der beim Zähpolen sich bildenden Destillationsprodd. nach dem Erstarren nicht vollkommen dicht. Dichteres Material erhält man durch Zusatz von Phosphor- oder Mangankupfer statt des Polens. Vf. hat nun versucht, ob die Hammergare nicht auch durch Si bewirkt werden könnte. Dieser Stoff war aber ungeeignet. Vf. versuchte weiter *Mangansilicid* und erzielte damit leicht die Hammergare. Es wird das Cu im FRIEDRICHschen Gasflammofen geschmolzen und nach etwa 1 Stunde so lange allmählich Mn_2Si hinzugesetzt, als dieses mit dem Cu reagiert. Wird die Menge des Zusatzes sorgfältig abgepaſst, so enthält das Cu nur wenig oder kein Mn und kein Si, es ist zähe u. schmiedbar und dicht. Das Hammergarmachen mit Mn_2Si geht sehr schnell vor sich. (Metallurgie 3. 253—56. Mai. Clausthal i. H. Sep. v. Vf.) MEUSSER.

H. Hanow, *Die im Laufe der vergangenen Brennereikampagne untersuchten vergorenen Maischen und Schlempen.* Es wurden 18 Maischen untersucht auf Vergärung, Säuregrad, Vorhandensein von Diastase, A., Vorhandensein noch vergär-

barer Stoffe und daraus ermittelt, ob die Maische gut vergoren war, oder, wenn dies nicht der Fall war, was die Schuld daran trüge. Wenn sich aus dem alkoholfreien Extrakt bei noch vorhandener Diastase durch Hefe noch mehr als 3% A. erhalten läßt, so deutet dies auf schlechte Gärführung, erhält man durch Diastasezusatz, falls diese fehlte, noch erheblich A., so war die angewandte Diastase nicht gut, entsteht dabei kein A., so war der Grund in den Kartoffeln zu suchen. Eine rechtzeitige Untersuchung von vergorener Maische ist daher sehr wichtig. — Von den untersuchten 43 Schlempen enthielten manche noch A., was selbst bei geringem Gehalt (0,5%) einen ziemlichen Verlust bedeutet. Ein hoher Säuregehalt (über 0,5 bis 0,9) deutet auf Unreinlichkeiten bei der Aufbewahrung und kann ebenso wie nicht vollständig vergorene Maischen Veranlassung zu Krankheiten geben. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 180—81. Anal. Lab. der Spiritusfabrikanten in Deutschland. 17/5.) DITTRICH.

G. Ellrodt, *Unterschied des Diastasegehalts von Malzen aus großkörnigen und kleinkörnigen Gersten.* DELBRÜCK gab bereits vor einigen Jahren an, daß in einer gleichen Gewichtsmenge der kleinen Gerste sich bedeutend mehr Keime — „die Arbeitsgesellen, die die Gerste machen" — befinden, als bei der großkörnigen. Die vom Vf. ausgeführten Unterss. führten zu einer Bestätigung dieses Ausspruches. Selbst bei gleichem Eiweißgehalt und bedeutend schlechterer Keimfähigkeit zeigte sich eine kleinkörnige Gerste von 1000-Körnergewicht 29—30 g einer solchen von 44—45 g pro 1000 Körner bezüglich der Diastasebildung weit überlegen. Berechnet man den Wert der Diastaseeinheit aus dem Getreidepreis, so ergibt sich, daß man, die diastatische Kraft 100 als Einheit genommen, nach 9tägiger Führung auf der Tenne aus 100 kg großkörniger Gerste 5920 diastatische Einheiten erzielt, die 1500 Pf. kosten würde, wogegen bei kleinkörniger Gerste 7890 Einheiten 1200 Pf. Kosten ergeben. Für die Diastaseeinheit wäre dies 0,253, bezw. 0,125 Pf. Es kommt also bei einer großkörnigen Gerste die diastatische Einheit doppelt so hoch zu stehen, als bei einer kleinkörnigen. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 243—44. 19/5.) PROSKAUER.

J. Schindler, *Vergleichende Versuche über die Leistung von hydraulischen und Spindelpressen.* Unter Mitwirkung von **K. v. Gramatica, E. Kohlert u. K. Waschata.** Die vorliegenden Unterss., die zugleich den Einfluß der Preßoperation auf die Zus. des *Mostes* und *Weines* aufklären sollten, haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: Die Mostausbeute bei den verschiedenen Traubensorten (79,4 bis 85,7, im Mittel 82,7% der zerquetschten Trauben) schwankte weit weniger, als man bisher annahm. Die Ausbeute in den einzelnen Preßphasen ist bei hydraulischen und Spindelpressen wenig verschieden. Der Vorteil der hydraulischen Presse liegt nur zum kleineren Teil in der etwas größeren Druckleistung, zum weitaus größeren in der bequemeren Handhabung u. der Ersparnis an Zeit u. Handarbeitskraft. Die Preßarbeit geht mit der hydraulischen Presse beinahe doppelt so rasch von statten und wird besonders durch Verwendung von Zwischenböden sehr beschleunigt. Die in den einzelnen Preßphasen gewonnenen Moste unterscheiden sich dadurch, daß der Preßmost u. der erste Nachdruck durchschnittlich am zuckerreichsten sind, während der Vorlauf weniger und der zweite Nachdruck am wenigsten Zucker enthält. Der Vorlauf ist in der Regel am säurereichsten; in den folgenden Mostanteilen nimmt die S. fortwährend ab. Durch Beigabe der Nachdruckmoste zum erst abgepreßten Most wird der Zuckergehalt des Mostgemisches nicht, der Säuregehalt nur wenig erniedrigt und die Mostqualität nicht merklich verschlechtert. Der Nachdruckmost ist auch bei hydraulischer Pressung nicht wesentlich gerbstoffreicher als der erste Preßmost Von den aus den einzelnen Mostanteilen erzeugten Jungweinen hat der Vor-

lauf den niedrigsten Gehalt an Extraktstoffen, Mineralbestandteilen und P_2O_5; diese Stoffe erfahren in den folgenden Anteilen eine mitunter ganz beträchtliche Steigerung. Der Verlust an S. ist bei den aus den gehaltvolleren Nachdruckmosten bereiteten Weinen wesentlich gröfser als bei den Weinen aus dem erstabgepreſsten Most und dem Vorlauf. Nur bei Weinen, welche aus stark angefaulten Trauben bereitet werden, ist der *Säureverlust* des Vorlaufes u. des Preſsmostes fast ebenso groſs wie der der Nachdruckmoste. Der Grad der Säureverminderung wird durch die Art der Weiterbehandlung der Jungweine stark beeinfluſst. Ggw. von Hefe fördert die Tätigkeit der Äpfelsäure spaltenden Bakterien. Bei säurearmen Mosten empfiehlt sich baldiges Abziehen u. rasches Klären des vergorenen Jungweines, sowie möglichste Beschleunigung des Gärprozesses. Andererseits kann bei sehr sauren Trauben durch ein kurzes Angären der zerquetschten weiſsen Trauben die Tätigkeit der säurespaltenden Bakterien gefördert werden. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **9**. 653—87. Mai. St. Michele an d. Etsch. Landw.-chem. Vers.-Stat) MACH.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 399—401. 2/5.) BLOCH.

Urbain, *Verseifung von Ölen durch Fermente.* PELOUZE beobachtete bereits 1850 beim Zerreiben ölhaltiger Samen mit W. ein allmähliches Sauerwerden der Mischung. Weiter beschäftigten sich MUNTZ, FLEURY, MAILLOT, GREEN u. SIGMUND mit der Frage, die dann systematisch von CONNSTEIN, HOYER u. WARTENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3988; C. **1903**. I. 100) erforscht wurde. Vf. schildert die Arbeiten von NICLOUX, die zur Isolierung des Cytoplasmas geführt haben, und die Ergebnisse eigener Unterss. (vgl. Vf. und Mitarbeiter, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1291; **139**. 641; C. **1904**. II. 134. 1548). CONNSTEIN und NICLOUX haben sich behufs der technischen Ausbeutung ihrer Entdeckungen und der damit in Zusammenhang stehenden Arbeiten vereinigt, und erörtert Vf. noch kurz die ökonomischen Vorteile bei Anwendung des fermentativen Fettspaltungsverf. unter Benutzung von Ricinussamen, bezw. isoliertem Cytoplasma. (Les Corps gras **32**. 291—93. 15/4. 306. 1/5. u. 325—26. 15/5.) ROTH-Cöthen.

Carl Schwalbe, *Farbstoffe.* (Bericht über die Fortschritte von April bis Dezember 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 101—5. 5/3. 124—32. 20/3. Darmstadt.) HAHN.

P. P. Wicktorow und N. W. Philippow, *Zur Frage der Darstellung des roten Paranitranilinlackes für den Kattundruck.* Die Vff. schlagen das p-Nitrobenzolazo-β-naphtol auf Stärke nieder und benutzen den so erhaltenen *p-Nitranilinrot*-Lack für die Illuminierung des Küpenartikels als Ersatz für die gewöhnlich aus Zinnober und organischen Lacken bereiteten Prodd. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 181—84. 15/5. Iwanowo-Wosnessensk. Fabrik von NOWIKOW). PRAGER.

H. Pomeranz, *Zur Kenntnis des p-Nitranilinrots.* Zur Erlangung einer guten Nüance von *p-Nitranilinrot* müssen nach den Verss. des Vf. folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Die Komponenten, namentlich das β-Naphtol, muſs im Momente der Kuppelung gelöst sein. 2. Um eine klare Lsg. von β-Naphtol herzustellen, muſs man überschüssiges Alkali anwenden; andererseits wirkt freie Natronlauge bei gewisser Konzentration aussalzend auf Naphtolnatrium; beim Trocknen der naphtolpräparierten Stoffe kann daher eine Ausscheidung des Naphtolnatriums erfolgen. 3. β-Naphtol ist in Seife l. 50 g Fettsäure mit Natronlauge

neutralisiert und zu 1 l verd., lösen bei 70—80° 25 g β-Naphtol. Die bei 70—80° hergestellten Lagg. scheiden beim Erkalten einen Teil des β-Naphtols kristallinisch aus; durch Zusatz von Ätzlauge zur Seifenlsg. wird die Ausscheidung verhindert.

Vf. empfiehlt, zur Herstellung der Naphtolpräparation das β-Naphtol in Seife zu lösen und dann mit (möglichst wenig) Ätzlauge zu versetzen. Die so hergestellte Präparation leidet am wenigsten beim Dämpfen und gibt die besten Resultate. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 184—85. 15/5. Druckerei der Akt.-Ges. Zawiercie.) PRAGER.

F. Erban, *Über Lichtechtheit und Ätzbarkeit der wichtigsten Schwefelfarbstoffe.* Vf. hat in der Österr. Wollen- und Leinen-Ind. **1904**. 304 eine Zusammenstellung der bis 1904 im Handel erschienenen *Schwefelfarbstoffe* mit Angabe ihrer Wasch- und Seifenechtheit veröffentlicht. Als Ergänzung folgt jetzt eine tabellarische Übersicht über die Lichtechtheit und Ätzbarkeit zahlreicher Schwefelfarbstoffe. (Färberzeitung **17**. 155—57. 15/5. 172—75. 1/6. 189—93. 15/6. Wien.) PRAGER.

H. Wefers Bettink, *Vergiftungserscheinungen nach Gebrauch von gefärbter Kreide* waren bei zwei Personen beobachtet worden. Vf. hat festgestellt, daſs diese Erscheinungen mit dem Bleigehalt der farbigen Kreiden zusammenhängen können. Die grüne Kreide war mit einem Gemisch von Bleichromat und Berlinerblau gefärbt, die ockergelbe mit gelbem Ocker, die orangegelbe mit gelbem und rotem Bleichromat. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 513—14. 19/5. [April.] Utrecht. Pharm. Tox. Lab.) LEIMBACH.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Gerbung der Gelatine bei der Entwicklung, besonders mit Pyrogallol.* Die Pyrogallolentwickler besitzen nach den heutigen Anschauungen unter den Entwicklern allein die Eigenschaft, die Gelatine der Negative während der Entw. zu gerben. Um zu erfahren, ob die Operation der Entw. zum Gerben der Gelatine durch die Pyrogallolentwickler unerläſslich ist, haben Vff. Gelatineblätter in einen Entwickler aus 1000 g W., je 30 g wasserfreiem Natriumsulfit und Natriumcarbonat und 10 g Pyrogallol eingetaucht und gefunden, daſs diese Gelatineblätter oder solche Negative, die in einem nicht gerbenden Entwickler hervorgerufen sind, nicht merklich unl. werden, wenn sie mit dem Entwickler nur eine Stunde lang in Berührung sind, daſs eine Gerbung aber eintritt, wenn die Gelatineblätter oder Negative bei Luftzutritt mehrere Tage in dem Pyrogallolentwickler liegen blieben. Weitere Verss. ergaben, daſs eine 1%ig. Pyrogallollsg. mit 3% Natriumcarbonat bei Luftzutritt bereits innerhalb 2 Tagen, eine 1%ig. Pyrogallollsg. mit je 3% Natriumcarbonat und Natriumsulfit erst nach 4 Tagen die Gelatine unl. macht, während eine 1%ig. Pyrogallollsg. ohne weiteren Zusatz selbst nach einem Monat keine wesentliche Unlöslichkeit bewirkt. Bei der Erzeugung der Unlöslichkeit der Gelatine ist die Wrkg. des Luftsauerstoffs von wesentlicher Bedeutung, denn bei Luftabschluſs ruft keine der erwähnten Lagg. Unlöslichkeit der Gelatine hervor.

Nicht die Entw. selbst bewirkt die Gerbung, sondern das dabei entstehende Oxydationsprod. So macht eine gesättigte, wss., ca. 0,5%ig. Chinonlsg. die Gelatine in kurzer Zeit bei Luftabschluſs unl. — Verss. mit anderen Entwicklern als Pyrogallol lieſsen erkennen, daſs dieselben nicht in allen Fällen eine n. Gerbung der Gelatine bewirken. — Man kann also annehmen, daſs sich das Pyrogallol unter der Einw. des aus dem Bromsilber frei werdenden Broms oxydiert, und daſs dieses Oxydationsprod. die Gelatine unl. macht. Wenn die anderen Entwickler unter den gewöhnlichen Bedingungen die Unlöslichkeit der Gelatine nicht bewirken, so kommt dies wahrscheinlich daher, daſs ihre Oxydationsprodd. von dem im Entwickler ent-

haltenen Natriumsulfit leicht reduziert werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 122—26. Mai. [23/4.].) DÜSTERBEHN.

H. Wolffram, *Wertverluste der Kohlen beim Lagern im Freien.* Dafs sich der Wert von Kohle, welche im Freien lagert, infolge von Witterungseinflüssen allmählich vermindert, ist bekannt. Es findet eine langsame Oxydation durch den Luftsauerstoff unter Beihilfe des W. statt, welche unter Umständen zu Entzündungen führen kann, und es gehen wertvolle, gasförmige Bestandteile fort. Vf. zeigt an der Hand von Tabellen und graphischen Darstellungen aus dem Betriebe des Gaswerks Königsberg i. Pr., wie der Wassergehalt von Kohle, welche Regen und besonders Schnee ausgesetzt war, von 1,47 bis auf 11,06% steigt, und wie infolge dessen die Ausbeute an Gas und der übrigen Nebenprodd. erheblich abnimmt. (J. f. Gasbel. **49**. 433—37. 19/5.) DITTRICH.

Curt Hübner, *Beiträge zur Kenntnis der Schweelkohle.* Um einen Einblick in die Bestandteile der Schweelkohle zu gewinnen, unterzog Vf. den in Bzl. l. und unl. Teil der Schweelkohle, sowie den in Ä. l. Teil einer zuvor mit Bzl. erschöpften Schweelkohle, Prodd., welche ihm von den RIEBECKschen Montanwerken in Webau zur Verfügung gestellt worden waren, einer näheren Unters. — I. In Bzl. l. Teil der Schweelkohle: Die fraktionierte Dest. des Benzolextrakts einer sehr reinen Schweelkohle verlief ziemlich resultatlos, und ohne einen Rückschluſs auf die eigentliche Zus. der Schweelkohle zu gestatten. Aus der Fraktion vom Kp_{20}. 195—220° liefs sich ein *KW-stoff* $C_{32}H_{46}$, weifse Nädelchen aus A., F. 52—53°, isolieren. Festgestellt wurde nur, dafs bei der Dest. des Benzolextrakts in grofser Menge KW-stoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} gebildet werden. Ohne Zweifel befinden sich aber auch sauerstoffhaltige Körper unter den Destillationsprodd. — Durch Behandeln mit Ä. liefs sich das Benzolextrakt in einen in Ä. l. und einen in Ä. unl. Teil zerlegen. Der in Ä. l. Teil schied beim Umkristallisieren aus A. eine *Verb.* $C_{16}H_{32}O$, anscheinend ein Keton, in mkr. weifsen Nädelchen, F. 77—78,5°, ab, die gegen Brom, Benzoylchlorid, Chromsäure und konz. HCl indifferent war und beim Erhitzen unter B. eines paraffinartigen KW-stoffes CO abspaltete. — Aus dem in Ä. unl. Teil des Benzolextrakts liefs sich durch Kristallisation aus Eg. ein dem vorhergehenden sehr ähnlicher *Körper* von der Zus. $C_{15}H_{34}O$ gewinnen; weifse, mkr. Nädelchen, F. 82—83°, unl. in Alkalien, indifferent gegen Brom und Oxydationsmittel. — Die reine Schweelkohle enthält also einige Körper, denen die allgemeine Formel $C_nH_{2n}O$ zukommt, und die sich bei der Dest. des Benzolextrakts wahrscheinlich unter Abspaltung von CO an der B. der Paraffine beteiligen.

II. In Bzl. unl. Teil der Schweelkohle: Diesem Teil der Schweelkohle konnte durch 10%ig. Sodalsg. eine wahrscheinlich zu den Huminsäuren gehörige, amorphe *Säure*, $C_{38}H_{64}O_{12}S_2$, entzogen werden; braunschwarze, körnige M., schm. beim Erhitzen nicht, sll. in NH_3 und Sodalsg., etwas schwerer in Natronlauge, unl. in Ä., PAe. und Bzl., wl. in h. W., etwas leichter in A. Liefert bei der Dest. mit Kalk einen merkaptanartigen Körper.

III. In Ä. l. Teil einer zuvor mit Bzl. erschöpften Schweelkohle: Dieser Teil enthielt in geringer Menge ebenfalls eine braune, amorphe, jedoch schwefelfreie S., die bei 70° zu sintern begann und erst bei 100° geschmolzen war, ll. in NH_3, Sodalsg., Natronlauge und den üblichen organ. Lösungsmitteln. (Arch. der Pharm. **244**. 196—215. 25/5. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Geipert, *Beiträge zur Berechnung des Nutzeffektes von Feuerungsanlagen.* Solche Berechnungen können nach der Methode von BUNTE (J. f. Gasbel. **1878**. 68. 90) nunmehr genauer durchgeführt werden, da man hohe Temperaturen jetzt

leicht messen kann. 1. Änderung der Wärmekapazitäten c der Gase mit der Temperatur. Die Werte für die spezifischen Wärmen der permanenten Gase, von CO_2 u. H_2O, nach MALLARD u. LE CHATELIER, LE CHATELIER, LANGEN u. HOLBORN u. AUSTIN werden zusammengestellt u. diskutiert. Für die folgenden Berechnungen sind die Werte von LE CHATELIER als die derzeit zuverlässigsten benutzt. 2. Berechnung der sogenannten wahren Anfangstemperaturen t, das sind die Temperaturen, auf die die entstehenden Verbrennungsprodd. durch die Reaktionswärme W gebracht werden, und die durch die Gleichung $W = c \cdot t$ gegeben sind. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daſs die mittleren Wärmekapazitäten c sich mit der Temperatur ändern. Für eine Reihe von typischen Brennstoffen werden die c-Werte und die Anfangstemperaturen für verschiedenen CO_2-Gehalt der Rauchgase berechnet (cf. die Tabellen und Kurven des Originals). Die höchstmöglichen Anfangstemperaturen sind für Kohlenstoff (21% CO_2 in den Rauchgasen) 2091°, Saarkohle mittlerer Zus. (18,83% CO_2) 2033°, Petroleum (für Äthylen 15,05% CO_2) 2066° und für Leuchtgas (11,17% CO_2) 2160°. 3. Die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur ist, wie eine einfache Rechnung zeigt, relativ klein und kann hier vernachlässigt werden. — Auf Grund der erwähnten Tabellen erfolgt 4. die Berechnung der Wärmevorgänge in einem Münchener Generatorofen. Danach gehen von erzeugten 3982 Kal. im Generator 543 verloren; die an den Ofenraum abgegebene Wärmemenge beträgt 65,5% vom Heizwert des Koks. Für die Temperatur im Generator werden 1069°, für die Höchsttemperatur im Ofen 1956° berechnet. 5. Vergleich einer Generatorfeuerung ohne Dampfzufuhr mit einer solchen mit Dampfzufuhr. Die eingehenden Berechnungen zeigen, daſs die Zuführung von Wasserdampf immer von Vorteil ist, besonders aber dort, wo nur die Oberluft, nicht auch die Unterluft vorgewärmt wird. Die Zufuhr von Wasserdampf ist den Temperaturverhältnissen anzupassen; soll die Temperatur im Generator nicht unter 1000° sinken, so ist nur eine Wassermenge von 0,216 kg H_2O pro 1 kg C zulässig. 6. Berechnung der Wärmevorgänge in einem mit Koks gefüllten Schachtofen. Für einen angenommenen bestimmten Fall werden die Wärmevorgänge und die für eine bestimmte einzublasende Menge Wasserdampf nötige Menge Koks berechnet. 7. Temperatur der Knallgasflamme. Bei Vernachlässigung der Dissociation des Wasserdampfes würde sich für diese Flamme 3290° berechnen, unter Berücksichtigung der Zahlen von HABER für diese Dissociation ergibt sich eine Maximaltemperatur von 3012°. 8. Temperatur der Kohlenoxyd-Sauerstoff-Flamme. Unter Verwendung der HABERschen Zahlen für die Dissociation des CO_2 berechnet sich eine Flammentemperatur von 2764°. Wird CO aus dem Generator mit Luft verbrannt, so erhält man theoretisch eine Höchsttemperatur von 1569°. (J. f. Gasbel. 49. 437—44. 459—64. 478—80. 19/5. bis 2/6. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der techn. Hochschule.) BRILL.

K. Jurisch, *Blausäure in Feuergasen.* Trotz der vorzüglichsten Absorptionseinrichtungen und sorgfältigster Überwachung fand man in den Schornsteingasen einer Fabrik, welche täglich groſse Mengen blausäurehaltiger Gase zu bewältigen hatte, immer noch Spuren von *Cyanwasserstoffsäure.* Die daraufhin veranlaſsten Unterss. der Rauchgase auf Cyanverbb. [kalte 25%ig. NaOH + $Fe(OH)_3$] sofort nach ihrer Entw. führten stets zum gleichen positiven Resultat. Die nachgewiesene Blausäure konnte demnach nur von den in Kesseln verfeuerten Steinkohlen stammen; ihre B. ist so merkwürdig als wichtig. (Chem.-Ztg. 30. 393—94. 28/4.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 6b. Nr. 170167 vom 21/8. 1903. [1/5. 1906].

A. Koch, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung von fuselölarmen oder fuselölfreien vergorenen Flüssigkeiten.* Das Verf. bezweckt, die B. der das *Fuselöl* im wesentlichen ausmachenden Homologen des Äthylalkohols bei der Gärung selbst dadurch möglichst zu verhindern, daſs die der alkoh. Gärung unterliegende Fl. gleichzeitig mit elementarem *Sauerstoff* u. *Influenselektrizität* behandelt wird. Dies geschieht zweckmäſsig in der Weise, daſs in den Inhalt des Gärungsgefäſses die aus Platinspitzen bestehenden Polenden einer Influenzmaschine eintauchen, während gleichzeitig aus einer zwischen den beiden Platinspitzen mündenden Röhre Sauerstoff eingeleitet wird, der durch die zwischen den Platinspitzen stattfindenden elektrischen Entladungen ozonisiert wird. Eine Schädigung der Gärungsorganismen soll einerseits hierbei nicht eintreten, während andererseits solche Substanzen gebildet werden sollen, wie sie sonst nur bei langer Lagerung der vergorenen und unter Umständen destillierten Fll. auftreten.

Kl. 6b. Nr. 171170 vom 13/4. 1905. [5/5. 1906].

Albert Hellwig, Belchatow, Kreis Petrikau, *Verfahren zur Bereitung von Bierwürze aus Malz in ununterbrochenem Betriebe.* Das Ausziehen der Extraktstoffe aus dem Malz erfolgt schnell und rationell in der Weise, daſs man durch das im Maischbottich aufgehäufte Malzgut einen ununterbrochenen Wasserstrom unter stetigem Umrühren des Malzes flieſsen läſst. Diese Durchmischung des Gutes erfolgt aber nicht wie früher derart, daſs das Malz aus den oberen in die unteren Schichten und umgekehrt gelangt, sondern in der Weise, daſs nur die Teilchen innerhalb der wagerechten Schichten ihre Lage zueinander ändern. Hierdurch wird ein Auflockern des gesamten Gutes erlangt, ohne daſs die von oben nach unten fortschreitende Auslaugung des Malzes gestört wird, und es wird dem W. Zutritt zu der gesamten Oberfläche des Malzes verschafft, so daſs diesem fast alle Extraktstoffe entzogen werden.

Kl. 6d. Nr. 170121 vom 14/6. 1905. [4/5. 1906].

Christian August Petersen-Schepelern, Vejle, Pr. Daugaard u. **Carl Walter Schwanenflügel**, Kopenhagen, *Verfahren zum Raffinieren von Rohspiritus, besonders Rohspiritus aus Lüftungswürze, mittels Wasserstoffsuperoxyds.* Der aus *Lüftungswürze* und in analoger Weise (Lüftung der Hefewürze) gewonnene *Rohspiritus* enthält auſser dem Fuselöl noch empyreumatische Stoffe, die diesem Spiritus seinen charakteristischen Geruch verleihen und die weder durch die übliche Rektifiation, noch durch chemische Behandlung, z. B. mit Wassersuperoxyd u. darauffolgender Filtration über Holzkohle entfernt werden können. Dies gelingt nun, wenn man diesen Rohspiritus der gleichzeitigen Einw. von *Wasserstoffsuperoxyd* und *Tierkohle* unterwirft. Die letztere wirkt dahin wahrscheinlich in der Weise, daſs sie das Wasserstoffsuperoxyd lebhaft zersetzt und den dabei freiwerdenden Sauerstoff an ihrer Oberfläche verdichtet, der nun eine besonders starke oxydierende Wirkung auf die empyreumatischen Stoffe und auch auf die Fuselöle ausübt, die dadurch vernichtet werden.

Kl. 8m. Nr. 169923 vom 12/4. 1904. [19/4. 1906].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Ver-*

fahren, Färbungen und Drucke mit basischen Farbstoffen lichtechter zu machen. Noch lichtschützender als das nach Pat. 141 508 (vgl. C. **1903**. 1242) angewendete Zinkpolyglykosat wirkt nun eine Mischung eines *Kupfersalzes* (*Kupfersulfat*) u. *Glykose*, mit deren wss. Lsg. die Ausfärbungen imprägniert werden. Letztere Lsg. hat vor der des Zinkpolyglykosats noch den Vorzug der dauernden Haltbarkeit, während sich letztere bei längerem Stehen braun färbt, wodurch die Reinheit der Färbungen ungünstig beeinflufst werden.

Kl. 8m. Nr. 170228 vom 31/3. 1904. [26/4. 1906].

Georg Bethmann, Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle und Wolle führenden Fasergemischen.* Nach Pat. 130 309 wird bei der Färbung von Wolle mittels Anilinschwarz eine *Anilinklotzmischung* von solchem Chloratüberschufs angewandt, dafs derselbe zur Vernichtung der reduzierenden und sonst der Entw. von *Oxydationsschwarz* hinderlichen Eigenschaften der Wolle genügt u. sie für Anilinschwarz aufnahmefähig macht. Wird nun die Wolle vor dem Färben gründlich mit Alkali gewaschen und nachdem mit SS. zwecks Neutralisation ihrer alkal. Eigenschaften behandelt, so gelingt das Anilinschwarzfärben mit einer Anilinklotzmischung, welche lediglich einen Chlorgehalt in der Höhe besitzt, wie ihn das Anilin zu seiner Farboxydation benötigt. Auf diese Weise wird der leicht schädlich auf die Wollfaser einwirkende Choratüberschufs vermieden.

Kl. 8n. Nr. 168598 vom 26/3. 1904. [26/4. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zum Pflatschen oder Drucken von Sulfinfarben auf pflanzlichen Fasern.* Beim Pflatschen oder Drucken von Schwefelfarbstoffen bildet das zum Lösen des Farbstoffes notwendige Schwefelalkali, welches die Druckwalzen angreift und selbst schnell zers. wird, eine erhebliche Schwierigkeit. Als Ersatz desselben werden nun dessen bei gewöhnlicher Temperatur unwirksame Formaldehydverbb. nach Pat. 164506 (vgl. C. 1905. II. 1749) der Druckmasse zugesetzt u. der Schwefelalkali nach dem Drucken durch Dämpfen unter Zusatz von Lauge, Soda, Sulfit, Hydrosulfit oder Ammoniaksalzen zurückgebildet.

Kl. 12e. Nr. 169817 vom 28/6. 1904. [23/4. 1906].

Julius Albert Elsner, Dortmund, *Verfahren zur Abscheidung der in Hochofengasen u. dergl. enthaltenen festen magnetisierbaren Bestandteile (z. B. Eisenstaub) mittels Durchleitens der Gase durch mit Stäben oder Platten ausgestattete Kammern.* Zur besseren Abscheidung der in Hochofengasen u. dergl. enthaltenen festen magnetisierbaren Bestandteile (z. B. *Eisenstaub*) mittels Durchleitens der Gase durch mit Stäben oder Platten ausgestattete Kammern werden diese Stäbe oder Latten zum magnetisiert. Diese Magnetisierung geschieht vorteilhaft mittels Durchleitens elektrischer Ströme; dabei werden Abklopfer oder Abstreicher von Zeit zu Zeit in Bewegung gesetzt, um den angezogenen Eisenstaub loszustreichen, abzuschütteln oder sonstwie zu entfernen. Zu dem Zweck ist ein Ausschalter für den elektrischen Strom angeordnet, der mit dem Inbetriebsetzen der Abklopfer den Strom unterbricht und mit dem Aufserbetriebsetzen den Strom wieder schliefst.

Kl. 12e. Nr. 169818 vom 24/12. 1904. [23/4. 1906].

Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg, A.-G., Nürnberg, *Verfahren zum Reinigen von Gasen.* Das Verf. bezweckt eine besonders gründliche Reinigung der Gase in verhältnismäfsig kleinen Reinigungsapparaten von bekannter Ausbildung, z. B. Skrubber, Sägemehlreiniger, Pelouzeapparate, Ventilatorwäscher, dadurch zu erzielen, dafs jedes Teilchen des zu

reinigenden Gases durch den verwendeten Reiniger oder die verwendete Reihe von Reinigern unter Vermeidung von Unterbrechungen des Reinigungsvorganges vielmals hindurchgeleitet wird. Dies geschieht in der Weise, daſs die jeweils dem Reinigungsvorgang unterworfene Gasmenge in einer in sich zurücklaufenden Leitung (Ringleitung), in die ein oder mehrere Reiniger geschaltet sind, mittels eines ebenfalls in die Ringleitung geschalteten Gebläses andauernd umgetrieben und durch ständige Zuführung eines schwachen Stromes von zu reinigendem Gas und Ableitung eines ebensolchen Stromes von gereinigtem Gas während der Dauer vieler Kreisläufe allmählig vollständig erneuert wird. Zur Erreichung dieser Wrkg. betragen die lichten Querschnitte der Zu- u. Abführung des Gases nur einen kleinen Bruchteil des Querschnittes der Ringleitung und lassen dementsprechend weniger Gas ein-, bezw. austreten, als das Gebläse in der Ringleitung fördert.

Kl. 12h. Nr. 160515 vom 26/11. 1904. [23/4. 1906].

George Jones Atkins, Tottenham, Engl., *Elektrolytischer Apparat mit einer trommelförmigen rotierenden und einer feststehenden, die erstere in geringem Abstande umgebenden muldenförmigen Gefäſselektrode.* Solche elektrolytische Zellen, bei denen eine rotierende Trommelelektrode von einem die Gegenelektrode darstellenden muldenförmigen Gefäſs in geringem Abstand umgeben wird, werden nun dahin abgeändert, daſs die feststehende Mantelelektrode die Gestalt eines fast geschlossenen Vollcylinders erhält, der nur auf der oberen Längsseite einen schmalen Spalt zum Entweichen der Gase frei läſst. Infolgedessen wird die rotierende Trommelelektrode auf allen Seiten von einer gleichmäſsigen Flüssigkeitsschicht umgeben. Ihre Oberfläche wird daher vollständig bei der Elektrolyse ausgenutzt u. vor der Oxydation durch atmosphärische Luft geschützt.

Kl. 12h. Nr. 170175 vom 13/4. 1905. [7/5. 1906].

Felix Oettel, Radebeul b. Dresden, *Elektrode, bestehend aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- oder Platiniridiumfolie.* Bei dieser aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- oder Platiniridiumfolie bestehenden Elektrode wird die stromleitende Verb. beider Teile durch Festklemmen mittels widerstandsfähiger, nichtleitender Preſskörper von keilförmiger, konischer oder ähnlicher Form bewirkt, die in entsprechend geformte Vertiefungen des Kohlekernes hineinpassen.

Kl. 12h. Nr. 170585 vom 19/7. 1904. [26/5. 1906].

Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Christiania, *Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme.* Dieser im besonderen zur Ausführung des **Birkeland**schen Verf. zur Aktivierung des Stickstoffs dienende Ofen ist gekennzeichnet durch den schmalen Ofenraum auf den Breitseiten begrenzende durchlöcherte Wände, durch deren Durchbrechungen die in Rk. zu bringenden Gase dem Ofenraum von Seitenkammern senkrecht zur Ausbreitungsebene der Flamme zugeführt werden, und zwar entweder derart, daſs die Zuführung gleichzeitig von beiden Seiten geschieht oder derart, daſs die Gase durch die eine Wand zugeführt und durch die andere Wand abgeführt werden, eventuell unter Wechselung der Richtung des Gasstromes.

Kl. 12i. Nr. 169728 vom 25/12. 1900. [21/4. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren.* Um bei dem Schwefelsäurekontaktverf. möglichst an Platin zu sparen und dennoch hohe Aus-

beuten zu erzielen, läfst man nach dem neuen Verf. den katalytischen Prozefs innerhalb des Kontaktraumes sich zuerst bei hoher, dann bei niedriger Temperatur abspielen. In der ersten Reaktionszone hält man die Temperatur so hoch (450 bis 550°), dafs infolge der hier hohen Reaktionsgeschwindigkeit ein grofser Teil des SO_2 zu SO_3 rascher oxydiert wird, als es dieselbe Platinmenge bei der für die prozentuale Ausbeute an sich günstigeren Temperatur von 400° bewirkt. Hierauf kühlt man die Reaktionsgase auf etwa gegen 400° herab und läfst sie mit dieser niederen Temperatur die zweite Kontaktzone durchstreichen, wo dann der Rest des SO_2 oxydiert wird; denn in Anbetracht der geringeren noch vorhandenen SO_2-Mengen genügt die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser niederen Temperatur. Nimmt man nun beispielsweise in der zweiten kälteren Kontaktzone die Hälfte derjenigen Platinmenge, welche bisher bei Benutzung von nur einer Kontaktzone angewandt wurde, so braucht man zur Erzielung der gleichen Gesamtausbeute an SO_3 für den ersten h. Kontaktraum nur höchstens $^9/_{10}$ der im kälteren Kontaktraum befindlichen Katalisatormenge. Hierdurch erzielt man eine Ersparnis von 40% Platin.

Kl. 12i. Nr. 170311 vom 28/8. 1904. [1/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 155805 vom 5/3. 1904; vgl. C. **1904**. II. 1524.)

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Erich **Müller**, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse.* Das durch das Hauptpat. geschützte Verf. zur Darst. von Persulfaten durch Elektrolyse von Lagg. der entspr. Sulfate wird nun dahin abgeändert, dafs den zu elektrolysierenden Lagg. an Stelle der Fluorverbb. andere Verbb., wie Salzsäure, Natriumperchlorat u. andere, mit Ausschlufs derjenigen der Chromsäure zugesetzt werden, welche durch Verzögerung der elektrolytischen Sauerstoffentw. das Anodenpotential über normale Werte ansteigen lassen, infolgedessen die Ausbeute an Persulfat wesentlich gesteigert wird. Der Chromatzusatz bewirkt aufser der anodischen Potentialerhöhung auch noch die B. eines Chromhydroxydüberzuges auf der Kathode und vermindert dadurch die kathodische Reduktion. Diese Wirkungsweise ist schon von MÜLLER und FRIEDBERGER (Z. f. Elektroch. 8. 236) beobachtet und daher der genannte Zusatz von ihnen zur Erhöhung der Persulfatausbeuten benutzt worden, so dafs er nicht mehr schutzfähig war.

Kl. 12i. Nr. 170351 vom 9/3. 1905. [10/4. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Bariumsuperoxydhydrat aus Bariumsuperoxyd.* Die Darst. von Bariumsuperoxydhydrat läfst sich fast kostenlos bewirken, dadurch, dafs man das Bariumsuperoxyd mit der Lsg. einer alkal. Erde, besonders mit Barythydrat, behandelt. Die Wasseraufnahme, welche dabei das Bariumsuperoxyd erfährt, macht sich schon äufserlich kennbar durch das Zusammenbacken und Anschwellen der ganzen M. und ferner durch die Gewichtszunahme, welche das Präparat durch die Wasseraufnahme erfährt. Ein derartiges Präparat besteht dann aus leicht zersetzbarem Bariumsuperoxydhydrat, welches sich für die Wasserstoffsuperoxydfabrikation vorzüglich eignet. Alkalien, wie z. B. Kalihydrat, sind nicht geeignet, da sie ebenso wie W. nur eine ganz geringe (etwa 5%ig.) Aufschliefsung des Bariumsuperoxyds geben.

Kl. 12i. Nr. 170532 vom 23/2. 1904. [1/5. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure.* Um eine möglichst gleichmäfsige Dest. zu erzielen u. besonders das mit Ausstofsen von Dämpfen oder Überschäumen des Retorteninhalts verbundene stofsweise Destillieren zu verhindern, wird nunmehr der Salpeter und die Schwefelsäure gleichzeitig, aber getrennt, mög-

lichst unter Luftabschluſs allmählich in solchem Maſse in die h. Retorte eingeführt, daſs in dieser konstant eine oberhalb 140°, etwa bei 170—180° liegende Temperatur erhalten bleibt.

Kl. 12i. Nr. 171088 vom 15/1. 1904. [19/5. 1906].

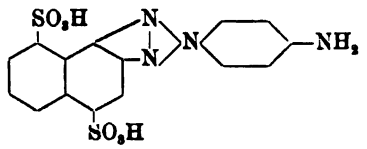
Società anonima Ing. L. Vogel per la Fabricazione di Concimi Chimici, Mailand, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeſs.* Um möglichst groſse Mengen von Salpetersäure den Bleikammern rasch zuzuführen u. die Zufuhr derselben in die Kammern regulieren zu können, so daſs der stoſsweise Eintritt der Salpetersäure in die Kammern vermieden wird, werden nun die aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure entwickelten Salpetersäuredämpfe den Bleikammern dadurch indirekt zugeführt, daſs man die Salpetersäuredämpfe, ohne sie vorher zu fl. Salpetersäure zu kondensieren, durch die S. des GAY-LUSSAC-Turmes zur Absorption bringt und sie nach Bedarf durch Denitrifikation der Absorptionssäure im Gloverturm den Bleikammern zuführt.

Kl. 12k. Nr. 170554 vom 21/4. 1905. [8/5. 1906].

Aarnout Jacobus Van Eyndhoven, Berlin, *Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation.* Es ist bereits bekannt, zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation diese Abgase nach Verlassen des Sättigungskastens zwecks Abscheidung der *Cyan*verbindungen einem Cyanwascher und hierauf zwecks Abscheidung des *Schwefels* einem CLAUS-App. zuzuführen. Die Ausbeuten an Cyan werden nun wesentlich erhöht, wenn die Abgase vor ihrem Eintritt in den Cyanwascher zunächst noch, zwecks Kondensation der Wasserdämpfe, durch einen Kühler geleitet werden. Denn wenn die Abgase ohne Kühlung in den Cyanwascher gelangen, wird in letzterem die Absorptionsflüssigkeit sehr verd. u. dadurch die Aufnahme an Cyan stark beeinträchtigt, so daſs der Wirkungsgrad der Einrichtung herabgesetzt u. somit eine geringere Ausbeute erhalten wird; auch würde der CLAUS-App. wegen des in den Abgasen enthaltenen Wasserdampfes nicht zur Wrkg. kommen. Infolge dieser Erscheinungen würden die in das Freie gelangenden Abgase stark mit giftigen Stoffen versetzt sein u. gesundheitsschädlich wirken.

Kl. 22f. Nr. 170477 vom 18/10. 1904. [10/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.* Diese Farblacke werden erhalten, wenn man den Farbstoff der durch Kuppelung der Diazoverb. der *p-Aminophenylnaphtyl-1,2-triazol-4,8-disulfosäure* (s. nebenstehend) mit β-Naphtol erhalten wird, nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt. Der diesen Lacken zu Grunde liegende Azofarbstoff wird erhalten, indem man *p-Nitranilin* mit der *1,4,8-Naphtylamindisulfosäure* in saurer oder alkal. Lsg. kuppelt und den erhaltenen Farbstoff durch Oxydation in die Triazolverb. überführt, worauf letztere mit sauren oder alkal. Reduktionsmitteln reduziert, die erhaltene Aminoverb. in üblicher Weise diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt wird.



Kl. 42i. Nr. 169497 vom 28/6. 1904. [2/4. 1906].

William Henry Bristol, Hoboken (V. St. A.), *Thermoelektrisches Pyrometer zum Messen der Temperatur geschmolzener Leiter.* Um die Temperatur von Bädern,

z. B. von geschmolzenem Blei, Kupfer, Aluminium u. dergl., von Quecksilberbädern oder Bädern von niedrigen Temperaturen mittels Thermoelementen zu messen, werden nun nicht mehr, wie bisher, direkt die Enden der Elemente miteinander verbunden, sondern dieselben werden getrennt gelassen, und ihre Verb. wird durch das fl. Metallbad hergestellt, in welches die Enden eingeführt werden; oder dasselbe Resultat wird dadurch erreicht, daſs das Gefäſs als eines der Elemente des Elementenpaares benutzt wird; oder es wird besser das eine Element oder ein Teil desselben durch die in das Bad eingetauchten, zu behandelnden Körper gebildet. Danach besteht die ganze Meſsvorrichtung aus einem thermoelektrischen Elementenpaar, welches zwei getrennte Elemente enthält, einem Flüssigkeitsbade, in welches die genannten Elemente eingetaucht werden, sowie aus Meſsinstrumenten, mittels derer die durch die Temperaturdifferenzen von den entgegengesetzten Enden der voneinander verschiedenen Metalle hervorgerufenen elektromotorischen Kräfte gemessen werden.

Kl. 48a. Nr. 169310 vom 6/10. 1904. [2/4. 1906].

Basse & Fischer, G. m. b. H., Lüdenscheid i. W., *Verfahren zum Verzinnen von Aluminiumgegenständen auf elektrolytischem Wege.* Um eine besonders dauerhafte Verzinnung zu erzielen, werden die Aluminiumgegenstände vor dem Verzinnen elektrolytisch vernickelt. Die Patentschrift beschreibt insbesondere das Verzinnen des Innern von *Aluminiumkochgeschirren.*

Kl. 57b. Nr. 169313 vom 4/5. 1905. [2/4. 1906].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien nach dem Mehrfarbenverfahren unter Übereinanderschichtung der einzelnen in abziehbaren Silberemulsionsschichten erzeugten und in der entsprechenden Farbe getonten Monochrombilder.* Bei diesem Verf. stellen sich bei Verwendung abziehbarer Pigmentfolien oder abziehbarer Chlorsilberemulsionspapiere verschiedene Übelstände heraus, die nun dadurch vermieden werden sollen, daſs die Teilpositive sämtlich oder zum Teil auf durchsichtigen, mit den abziehbaren Silberemulsionsschichten belegten Folien, wie *Zelluloid, Glimmer* u. dgl., hergestellt werden.

Kl. 57b. Nr. 169364 vom 13/11. 1902. [5/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Acetylselluloseemulsionen für photographische Zwecke.* Die bisherigen Verss., *Acetylzellulosen* zur Herst. von Emulsionen an Stelle von Albumin, Gelatine oder Nitrozellulose zu benutzen, haben bisher zu keinem brauchbaren Resultate geführt; es hat sich nun gezeigt, daſs es erforderlich ist, solche Acetylzellulosen zu verwenden, welche, wie diejenigen nach Pat. 153350 und franz. Zus.-Pat. 317007, in A. l. sind, und deren alkoh. Lagg. beim Verdunsten Schichten hinterlassen, die gegen W. beständig sind. Die neuen Emulsionen sind ganz besonders zur Herst. lichtempfindlicher Papiere geeignet, die vor den bisherigen eine Reihe wichtiger Vorzüge aufweisen. Die nach dem franz. Pat. 308506 erhältlichen Acetylzellulosen sind für die vorliegenden Zwecke nicht geeignet.

Kl. 80b. Nr. 169663 vom 1/9. 1904. [5/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 154976 vom 6/10. 1903; vgl. C. **1904**. II. 1272.)

Jakob Abel, Friedrich Janson und **Emil Rocke**, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von trockenem Sorelzement.* Um das zwischen Magnesia und Chlormagnesium im *Sorelzement* vorhandene Verhältnis besser zu treffen, hört man mit der Austreibung der Salzsäure gemäſs dem Verf. des Hauptpat. nun schon auf, wenn

von Chlormagnesium noch Überschuſs vorhanden ist, und beseitigt nachträglich diesen Überschuſs durch entsprechenden Zusatz von gebranntem Magnesit.

Kl. 80b. Nr. 170320 vom 1/4. 1905. [12/4. 1906].

Hugo von Türckheim u. Louis Lefranc, Schloſs Truttenhausen b. Barr i/E., *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Marmor, Granit und ähnlichen Steinsorten.* Zur Herst. von *künstlichen Steinen* schm. man ein Gemenge von *schwefelsaurem Kalk* und *Flufsspat* vorteilhaft im Verhältnis ihrer Mol.-Geww. zusammen und gieſst die Schmelze in Formen, welche sich in einem geschlossenen und von Abgasen der Schmelzfeuerung erhitzten Raume befinden. Zur Erzeugung *künstlichen Marmors* wird der M. beim Gieſsen ein Farbstoff, wie *Kalkothar* oder ein *Kupfersalz*, zur Herst. von *künstlichem Granit* sehr harter *Graphit* oder *Siliciumcarbid* zugesetzt.

Bibliographie.

Albu, A., und **Neuberg, C.**, Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels, nebst Tabellen über die Mineralstoffzusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genuſsmittel. Berlin 1906. 8. VII u. 241 SS. mit 7 Tabellen. Leinenband. Mark 7.

Bartley, E. H., Physiological and clinical Chemistry. Philadelphia 1905. 8. with figures. cloth. Mark 5.

Biechele, M., Die Strukturformeln der organischen Chemie, mit Berücksichtigung der offizinellen organisch-chemischen Präparate. Halle 1906. gr. 8. 192 SS. Mark 3.

Bunge, K., Kursus der chemischen Technologie. Wasser, Heizmaterial, Beleuchtung. 2., vermehrte Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1905. 8. mit 175 Abbildungen. Mark 9.

Dahlerus, C. C., Exposé de l'Industrie minière et métallurgique de la Suède. Stockholm 1905. 4. 157 pg. av. 2 cartes. Mark 4.

Dawidowsk, F., and **Brannt, W. T.**, Gelatine, Isinglass, Cements, Pastes etc. Treatise on the raw materials and the fabrication of Glue, Gelatine etc. Philadelphia 1905. 8. 350 pg. with figures. cloth. Mark 15.

Duhem, P., La Théorie physique; son objet et sa structure. Paris 1905. 8. 454 pg.

Escosura y Tablares, J. de la, Ensayos electroliticos practicos. Madrid 1905. 4. 208 pg. av. 1 planche et figures. Mark 10.

Evans, J. R., Laboratory Handbook for the Analysis of Milk, Butter and Cheese. 2. edition. Troy, N Y., 1905. 8. 66 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.

Goppelsroeder, F., Anleitung zum Studium der auf Kapillaritäts- u. Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse. Basel 1906. gr. 8. VII u. 239 SS. Mark 6.

Semmler, F. W., Die ätherischen Öle. Chemie ihrer Bestandteile mit Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Band I; Allgemeiner Teil. Methanderivate. Leipzig 1905. gr. 8. — Liefg. 4 und 5: SS. XVI und 577—860. Mark 12.

Band I, jetzt vollständig, 876 SS. Mark 34,50.

Schluſs der Redaktion: den 25. Juni 1906.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schlufs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: **2. Juli 1906.**

21f. L. 21 763. **Quecksilberdampflampe.** Owen David Lucas, London. 14/11. 1905.

22a. F. 20492. **Monoazofarbstoff.** Verfahren zur Darstellung eines für die Bereitung blauroter lichtechter Farblacke geeigneten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/8. 1905.

22d. F. 20243. **Schwefelfarbstoffe,** Verfahren zur Herstellung von rötlichen bis violetten —; Zus. z. Pat. 171177. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/5. 1905.

24a. M. 27752. **Nickelerze,** Verfahren zur Behandlung von — und anderem nickelhaltigem Gut mit Kohlenoxyd. The Mond Nickel Company Ltd., London. 28/6. 1905.

42l. L. 21415. **Gasgemische,** Apparat zur Analyse von — durch Diffusion. Dr. Leo Löwenstein, Aachen. 12/8. 1905.

78c. B. 40847. **Trinitrotoluol,** Verfahren zur Herstellung beliebig grofser und beliebig geformter Sprengkörper aus gepreßtem —. C. E. Bichel, Hamburg. 4/9. 1905.

5. Juli 1906.

12e. W. 24729. **Flüssigkeiten und Gase,** Verfahren zum innigen Mischen von —. Paul Winand, Cöln. 7/11. 1905.

Klasse:

12g. G. 20005. **Chemische Verbindungen,** Verfahren zur Umwandlung schwer kristallisierbarer anorganischer — in kristallisierte Form. Dr. William Einot Guertler, Göttingen. 4/6. 1904.

12i. W. 28219. **Schwefelblüte,** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. Dr. Arthur Walter, Neapel. 29/12. 1904.

12k. F. 20852. **Ammoniumnitrat,** Verfahren zur Gewinnung von —; Zus. z. Anm. F. 19764. Walther Feld, Hönningen a. Rh. 4/11. 1905.

12p. C. 13889. **1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidine,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Max Conrad, Aschaffenburg. 29/7. 1905.

12p. F. 20430. **α-Alkyltetrahydroberberin,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Martin Freund, Frankfurt a. M. 21/7. 1905.

12q. F. 20115. **1-Arylamino-8-naphtolsulfosäure,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26/4. 1905.

21f. Z. 4769. **Leuchtkörper** für elektrisches Licht. Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Berlin. 20/1. 1906.

89d. W. 24480. **Zuckerfüllmasse,** Verfahren und Vorrichtung zur Förderung des Umlaufs beim Eindampfen von zähen Flüssigkeiten, insbesondere von — durch grofse Dampfblasen. Dr. Heinrich Winter, Charlottenburg. 21/9. 1905.

Anzeigen

für das **„Chemische Centralblatt"** sowie für die **„Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft"** sind an die **Annoncen-Expedition von**

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases
auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und W. Lermantoff.

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

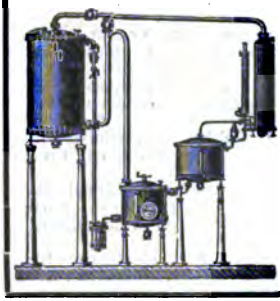
Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

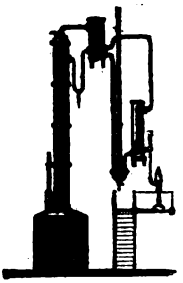
Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.

Berlin NW. 6. **R. Friedländer & Sohn.**

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.
Preis 8 M.

[49]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften
von
Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.
Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**
Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.
Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 3. S. 189—288.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2. 18. Juli.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. L. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHER in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Stock (A.) und Nielsen (C.), Thermometer für tiefe Tempp. 189.

Reiser, Schnelldampfentwickler 190.

Frey (O.), Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktröhrchen 190.

Anderlini (F.), Automat. Quecksilberluftpumpen und App. zur Unters. v. Gasen 191.

Ubbelohde (L.), Automat. Quecksilberluftpumpe mit App. zur Messung tief. Vakua 191. — Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum 193. — Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen 193.

Müller (Gust.), Bürettenaufsatz zur Absorption von CO_2 etc. 194.

Berlemont (G.), Röhren für X-Strahlen mit automat. Regulator 195.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomson (J. J.), Anzahl der Korpuskeln in einem Atom 195.

Benedicks (C.), Deduktion der stöchiometr. Gesetze 195.

Brunner (E.), Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie 195.

Briner (E.), Unters. heterogener Gleichgewichte unter variablem Druck 196.

Guye (Ph. A.), Revision d. Atomgewichte 196.

Hinrichs (G. D.), Die Atomgewichte aller Elemente sind kommensurabel und die Materie ist einheitlich 197.

Timmermans (J.), Jod als kryoskop. Lösungsmittel 197.

Levin (M.), Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung 197.

Christow (A.), Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung 198.

Lombardi (U.), Diaphragmen für Elektrolysen und Formeln zur Berechnung der Ausbeuten 199.

Haber (F.) und Fleischmann, Gasketten bei hohen Tempp. 199.

Elster (J.) und Geitel (H.), Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel 200.

Lilienfeld (J. E.), Best. der Temp. u. Wärmeleitfähigkeit des posit. Glimmlichtes 200.

Bronson (H. L.), Ionisation durch α-Strahlen 200.

Bain (J. W.) u. Batten (J. W.), Gaskalorimeter; Beziehung zwischen Flammentemp. und Heizkraft 201.
Henry (L.), Flüchtigkeit in verschied. Gruppen zusammengesetzter Körper 201.
Matignon (C.) u. Trannoy (R.), Oxydierende Katalysatoren u. Lampe ohne Flamme 202.

Anorganische Chemie.

Blackman (Ph.), Relat. Stärke der Säuren 202.
Russ (F.), Einfluß des Gefäßmaterials und des Lichtes auf die B. von Ozon durch stille elektr. Entladung 203.
Walker (J.), Ionen von reinem W. 203.
Dony (O. u. A.), Radioaktivität des H_2O_2 203.
Matthies (W.), Dampfdrucke des S 204.
Deussen (E.), Flußsäure 204.
Henderson (L. J.), Gleichgewicht in Phosphatlsgg. 205.
Chrêtien (P.), Redukt. des Antimonselenids 205.
Broca (A.) und Turchini (S.), Widerstand von Elektrolyten gegen Wechselströme von hoher Frequenz 205.
Abegg (R.) u. Maitland (W.), Existenz u. Wertigkeit der Thalliumjodide 205.
de Forcrand, Schreibweise v. Caesium 206. — Rubidium, Cäsium und Lithium 206.
Doermer (L.), Struktur des elektrolyt. Ca 207.
v. Foregger (R.) und Philipp (H.), Erdalkalien und deren Peroxyde 207.
Duboin (A.), Jodmerkurate d. Mg u. Mn 207.
Urbain (G.) u. Lacombe (H.), Seltene Erden 207.
Werner (A.) u. Gubser (A.), Hydrate des Chromchlorids 208.
Pfeiffer (P.), Osann und Tapuach (M.), Neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde 208.
Pfeiffer (P.) und Tapuach (M.), Hydratisomerie bei Cr-Salzen 209.
Malfitano (G.), Veränderungen der Flockengröße im kolloidalen Ferrihydrochlorid 211.
Treitschke (W.) u. Tammann (G.), Zustandsdiagramm von Fe u. S 211.
Bragg (W. H.), α-Partikeln v. Uran u. Th 213.
Hahn (O.), α-Strahlen des Radiothoriums 213.
Dadourian (H. M.), Radioaktivität des Th 214.
McCoy (H. N.) u. Ross (W. H.), Beziehung zwischen Radioaktivität und Zus. von Th-Verbb. 214.
Boltwood (B. B.), Radioaktivität von Th-Mineralien und -salzen 215. — Radioaktivität der Ra-Salze 215.
Binet du Jassonneix, Redukt. des Thoroxyds durch Bor und Darst. von ThB_4 u. ThB_6 216. — Magnet. Eigenschaften der B-Mn-Verbb. 216.
Grossmann (H.) u. Schück (B.), Einw. v. Äthylendiamin auf Co- u. Pt-Verbb. 216.
Vigouroux (É.), Einw. v. $SiCl_4$ auf Ni 216.
Dukelski (M.), Entstehung v. Quecksilberoxychloriden 217.
Moissan (H.), Dest. des Kupfers 217.
Auger (V.), Zers. d. $CuSO_4$ durch CH_3OH 217.
Sand (J.) u. Burger (O.), Redukt. v. Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lsg. 217. — Oxydat. von Chromosalzen 218.
Moissan (H.), Dest. von Gold, von Gold-Kupfer- und Gold-Zinn-Legierungen; Darst. von Cassius Purpur 220.
Moir (J.), Lösungsmittel für Au 220.
Quennessen (L.), Einw. d. H_2SO_4 auf Pt 220.
Moissan (H.), Sieden des Os, Ru, Pt, Pd, Ir und Rh 220.
Goecke (E.), Metallographie d. Eisen-Kohlenstofflegierungen 220.
Guillet (L.), „Spezial"messing 221.
Sahmen (R.), Cu-Cd-Legierungen 221.
Gwyer (A. G. C.), Al-Bi- und Al-Sn-Legierungen 222.

Organische Chemie.

Wohl (A.), Herabsetzung der Reaktionstemp. bei der Umsetzung organ. Cl-Verbb. 222.
Szilárd (B.), Durch Licht bewirkte Zers. des in Chlf. gel. Jodoforms 223.
Carrara (G.) und Ferrari (G.), Molekulargröße organ. Verbb. in fl. Zustand 224.
Windaus (A.), Cholesterin 224.
François (M.), Verbb. von HgJ_2 mit Monomethylamin 225.
Descudé (M.), Substit. des H durch Cl im Methylal 226.
Henry (L.), Methylenverbb. 226.
Russ (F.), Zerlegung von Formaldehyd durch stille elektr. Entladung 227.
v. Fellenberg (Th.), Einw. von Mg-Benzylchlorid auf Mesityloxyd und Phoron 227.
Petersen (E.), Reaktionsfähigkeit einiger Säuren in alkohol. Lsg. 228.
Benrath (A.), B. saurer Salze in alkal. Lsg. 229.
Sherman (H. C.) und Williams (R. H.), Einfluß der Verdünnung und der Ggw. anderer Zucker auf die Osazonprobe für Glucose und Lävulose 229.
Fernbach (A.) und Wolff (J.), Transformation der bei Verzuckerung der Stärke entstehenden Dextrine in Maltose 229.
Michael (A.), Konstitut. des Kohlensuboxyds 230.
Lippich (F.), Isolierung reinen Harnstoffs aus menschl. Harn 230.
Schroeter (G.), B. der Methronsäure 230.
Goldschmidt (H.), Geschwindigkeit der Autoracemisation v. opt.-akt. NH_4-Salzen 231.
Klages (A.), Alkaloidsalze der inakt. sek. Butylbenzolsulfosäure 232.
Ponzio (G.) u. Busti (G.), Einwirkg. von NaOCl auf Aldoxime 232.
Sachs (F.) und Michaelis (F.), Dialkylaminobenzaldehyde 233.
v. Braun (J.) u. Müller (C.), Imidbromide und ihre Spaltung 235.
Perkin (A. G.), Rk. der Ellagsäure und Flavellagsäure 235.
Bucherer (H.), Darst. v. α-Aminosäuren 236.
Marckwald (W.) und Meth (R.), Stereoisomere Zimtsäuren 236.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 3. 18. Juli.

Apparate.

Alfred Stock und **Carl Nielsen**, *Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen.* Das Thermometer (Fig. 3) gestattet, Temperaturen von −183° bis −200° genau und schnell zu messen, indem die Tension bestimmt wird, die eine kleine Menge fl. Sauerstoff bei der zu messenden Temperatur besitzt.

Das Thermometergefäfs wird durch das unten zugeschmolzene Ende der 65 cm langen, aufsen 3 mm weiten, dünnwandigen Glasröhre *A* gebildet, in welchem sich der O kondensiert, dessen Druck gemessen wird. *A* steht durch die federnde Glasspirale *B* mit dem Sauerstoffbehälter *D* von ca. 25 ccm Inhalt in Verbindung. Bei *C* ist das Glasrohr kapillar verengt, um die Stofswrkg. des beim Erwärmen plötzlich aufsiedenden O auf das Hg im Manometerrohr *F* (Länge 85 cm; lichte Weite 3 mm) abzuschwächen. Das an *D* befindliche seitliche Rohr *E* dient beim Herrichten des App. zum Einfüllen des O u. wird dann abgeschmolzen. *F* taucht in das in dem U-förmigen Rohr *G* (Weite 20 mm) befindliche Hg. Die Öffnung *H* ist durch etwas Watte, der freie Schenkel durch den Hahn *I* verschlossen. An *F* befindet sich eine geätzte Teilung, auf welcher man unmittelbar die Temperatur ablesen kann.

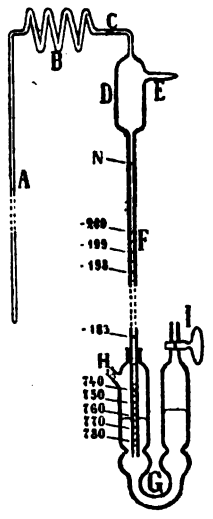


Fig. 3.

Die Tension des fl. Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen ist ziemlich sicher bekannt, so dafs Vff. auf Grund dieser Zahlen graphisch eine mittlere Tensionskurve konstruierten, der die Werte der Tabelle (siehe unten) entnommen sind. — Um aus den Drucken auf die Temperatur des O in *A* zu schliefsen, ist noch die Kapillardepression, die das Hg in *F* erfährt (bei 3 mm lichter Weite = 2 mm), zu berücksichtigen, sowie der Einfluſs des wechselnden Barometerstandes auszuschalten. Letzteres geschieht mittels des U-Rohres *G*, indem man von *I* einen Gummischlauch mit eingeschaltetem $CaCl_2$-Rohr zum Munde des Experimentators führt und durch Blasen oder Saugen u. nachheriges Schliefsen des Hahnes *I* das Hg im linken Schenkel von *G* auf die dem jeweiligen Barometerstande entsprechende Höhe bringt. Zu dem Zwecke ist das untere Ende von *F* auf eine Strecke von 5 cm in Millimeter geteilt. Die cm sind für Berlin mit 780 (unten) bis 740 bezeichnet. Die übrige Teilung des Manometerrohres *F* erfolgt von dem Nullpunkte *N* aus, welcher sich 758 mm (760 mm minus 2 mm Kapillardepression) über dem Teilungspunkt 760 befindet, und auf welchen sich das Hg. einstellen müfste, wenn die Tension in *D* Null würde. Die Teilstriche für die einzelnen Temperaturgrade findet man, indem man von *N* aus nach unten hin die Werte der entsprechenden Tension abträgt. Die Entfernung von *N* beträgt für:

Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm
—200	75	197	123	194	189	191	282	188	402	185	560
—199	89	196	142	193	218	190	319	187	449	184	621
—198	105	195	164	192	249	189	358	186	503	183	687

Den so erhaltenen Teilstrichen wird die Temperaturzahl beigeschrieben. Für die Zehntelgrade genügt es meist, den Raum zwischen 2 ganzen Graden in zehn gleiche Teile zu teilen. Andernfalls sind sie durch graphische Interpolation zu ermitteln.

Ist die Teilung fertig, so wird *F* in der oberen Öffnung von *G* festgekittet u. der App. mit O gefüllt, indem *E* unter Zwischenschaltung eines T-Stückes mit einem $KMnO_4$ enthaltenden Rohr und einer Quecksilber- oder Wasserstrahlluftpumpe u. event. mit einem Hg-Ventil verbunden wird. Durch wiederholtes gutes Evakuieren, Erwärmen des $KMnO_4$, abermaliges Evakuieren etc. wird der App. mit O gefüllt und zuletzt *E* bei geringem Unterdruck abgeschmolzen.

Wegen der geringen Wärmekapazität von *A* erfolgt die Einstellung des Instruments außerordentlich schnell. Temperaturdifferenzen von $^1/_{100}{}^0$ können noch mit aller Sicherheit beobachtet werden. Der Kp. des Stickstoffs wurde zu —195,35° (statt —195,56°) bei 763 mm gefunden.

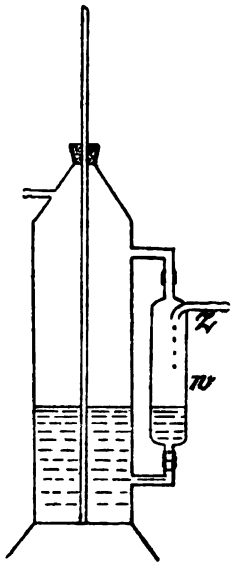


Fig. 4.

Derartige App. lassen sich auch mit anderen Gasen füllen. Gibt man dem Manometer die Form der üblichen langen U-Rohre, so können sie auch bei Temperaturen benutzt werden, die den Kp. des Füllgases bei Atmosphärendruck übersteigen. Wegen der großen Empfindlichkeit eignen sie sich wahrscheinlich gut für Molekulargewichtsbestst., bei denen niedrig sd. Gase als Lösungsmittel dienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2066—69. 16/6. [30/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

Reiser, *Schnelldampfentwickler*. Der App. (Fig. 4) hat einen Durchmesser von nur 5 cm u. gestattet, in kürzester Zeit die geringe Wassermenge in Dampf zu verwandeln. Das verdampfte W. wird kontinuierlich durch den sichtbaren Zufluß *z* im Wasserstandsrohr *w* ersetzt, so daß Destst. nicht unterbrochen zu werden brauchen. Der App., der sich mittels einer großen Klammer an jedem Stativ befestigen läßt, ist gesetzlich geschützt u. durch C. GERHARDT in Bonn zu beziehen. (Chem.-Ztg. **30**. 639. 27/6. Kalk.) HAHN.

O. Frey, *Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktröhrchen für Bestimmungen im Anschütz-Rothschen Apparat*. Zur gleichzeitigen Best. des F. mehrerer Substanzen bedient sich Vf. einer Vorrichtung, die aus zwei untereinander verbundenen Metallringen besteht, die an dem einen Ende mit einer kleinen Scheibe, an dem anderen mit einem elastischen Metallband durch dünne Stäbchen verbunden sind. Die Ringe sind in der Mitte durchlocht und mit einer größeren Anzahl kleiner Löcher versehen. Durch ein elastisches Band und die beiden durchlochten Ringe steckt man das Hg-Gefäß des Thermometers, bis es auf der unteren Platte aufstößt, und fügt durch die passenden Löcher der Ringe die Röhrchen ein. Bei Best. mehrerer

Substanzen von gröfseren Temperaturintervallen werden zuerst die niedriger schm. Proben eingeführt, worauf dann nach dem Auswechseln mit den höher schm. Substanzen die Best. ohne Versuchsfehler fortgesetzt werden kann. Die Platte, auf der Hg-Gefäfs und Röhrchen aufstofsen, ist zur Vermeidung von Spiegelung geschwärzt. Form und Gröfse des gesetzlich geschützten Stativs passen für die gew. geeichten Thermometer (Durchm. 7 mm). — Zu beziehen durch P. HAACK, Wien IX/3. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 304. 9/6.) BLOCH.

F. Anderlini, *Automatische Quecksilberluftpumpen und Apparate zur Untersuchung von Gasen.* Vf. beschreibt an der Hand von grofsen Tafeln automatische Quecksilberluftpumpen mit einem Fallrohr und mit mehreren zur Füllung von GEISSLERschen Röhren und zum Messen kleiner Luftdrucke, zur Extraktion und zum Transport von Gasen, ferner einen App. zur Destillation von Hg im Vakuum, zur Absorption des Stickstoffs mittels Kalk u. Magnesium, sowie einen App. zur Verbrennung von KW-stoffen mittels Sauerstoff. Die Apparate bieten im Prinzip nichts Neues. Eine kurze Beschreibung ist unmöglich. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 458—72. 14/6. 1906. [Februar 1904.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Universität.) W. A. ROTH-Greifswald.

Leo Ubbelohde, *Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua (Druckmessung nach Mac Leod).* (Vergl. Z. f. angew. Ch. **18**. 1564; C. **1905**. II. 1145.) Vf. beschreibt eine Einrichtung, die im Gegensatz zu den gewöhnlich benutzten abgekürzten Barometern gestattet, sehr kleine Drucke genau festzustellen und eine Messung des Gesamtdruckes, ferner des Partialdruckes der Luft oder eines anderen Gases allein, ohne Rücksicht auf den Partialdruck irgend eines Dampfes (etwa des Dampfes des destillierten Stoffes), und endlich aus der Differenz dieser beiden die Best. des Partialdruckes des destillierenden Stoffes ermöglicht. — 1. Den Gesamtdruck (Luft- und Dampfdruck) liest man an dem abgekürzten Barometer *A* (Fig. 5) ab. 2. Den Partialdruck der Luft oder eines bei den Versuchsbedingungen permanenten Gases bestimmt man mit Hilfe eines unter Anwendung ähnlicher Grundsätze wie bei der Pumpe selbst abgekürzten und vereinfachten Kompressionsdruckmessers nach MAC LEOD. Hierbei ist Bedingung, dafs der Dampf gesättigt ist, wie im allgemeinen bei Destst. der Fall. 3. Der Partialdruck des Dampfes ergibt sich aus der Differenz von 1. und 2. — Das Prinzip der *Kompressionsdruckmessung* beruht auf einer Anwendung des MARIOTTEschen Gesetzes. Die in einem gröfseren Hohlraume enthaltene Menge des stark verd. Gases, dessen kleiner Druck durch die Hg-Höhe ohne weiteres nicht mehr gemessen werden kann, wird auf einen kleinen, bekannten Hohlraum zusammengedrückt. Dadurch wird gemäfs dem MARIOTTEschen Gesetze der Druck höher. Die Kapillare *o* (Fig. 5) ist so abgepafst, dafs ihr Inhalt in dem Raum von 0—10 cm genau $^{10}/_{10000}$ des Inhalts der Kugel *n* bis zur Marke *m* beträgt. *m* befindet sich der Glasrohrabzweigung *q t*, welche die Verbindung mit dem Rezipientenraum herstellt, gegenüber. Durch Hahn *X*, mit dem man das Steigen, Fallen und Einstellen des Hg bewirken kann, sorgt man, bevor der Druck gemessen wird, dafür, dafs das Hg in dem Rohr *p* unterhalb der Marke *m* stehen bleibt, damit in *n* der gleiche Druck wie im Rezipienten herrscht. Unter Hahnstellung „steigt" läfst man nun durch Rohrstutzen *V* in *s* Luft ein, welche das Hg in *n* u. *q t* empordrückt. Sobald das Hg *n* ausfüllt und einen passenden Stand in der Kapillare *o* erreicht hat, wird durch Hahnstellung „steht" der weitere Luftzutritt abgesperrt. Die Niveaudifferenz in *t* und *o* gibt den Druck des komprimierten Gases an. Das Rückschlagschwimmventil *w* oberhalb *t* verhindert ein Übersteigen des Hg aus dem Druckmesser in die Pumpe. Nach Ablesung des Druckes dreht

man Hahn X auf „fällt", indem man den Dreiweghahn durch Stutzen u_1 u. damit mit der Wasserstrahlpumpe verbindet.

Der Meßbereich des App. reicht von 0,2 mm bis $^1/_{1\,000\,000}$ cm und kann durch Vergrößerung des Kapillarinhalts im Verhältnis zur Kugel n nach Belieben verändert werden. Ist z. B. der Stand des Hg in Kapillare o 7, Niveaudifferenz des

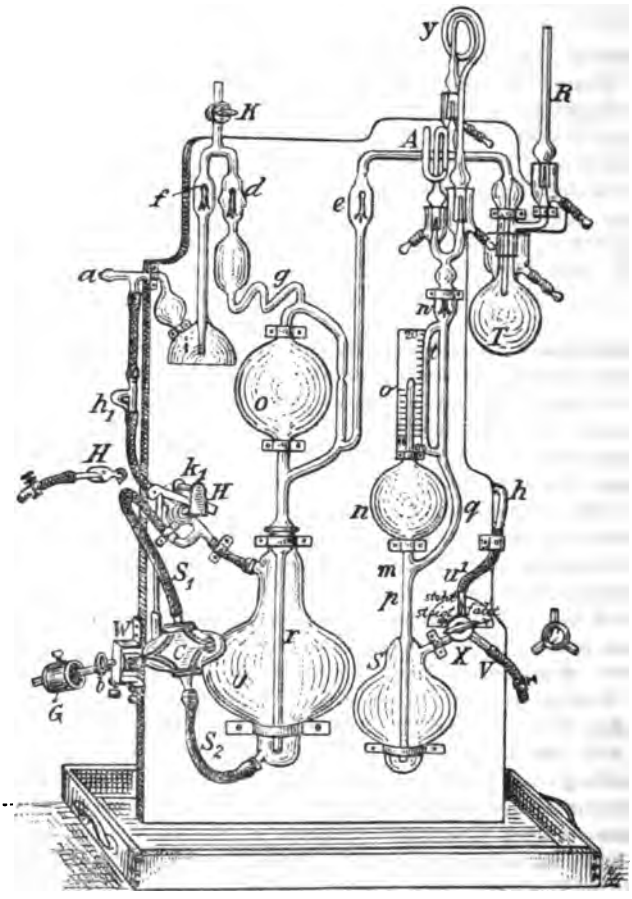


Fig. 5.

Hg zwischen t u. o 3 cm, so ist der Druck $\frac{7 \cdot 3}{10000} = \frac{2{,}1}{1000}$ cm. — Die Ablesungen an dem Kompressionsdruckmesser haben nur Geltung bei alleiniger Ggw. von permanenten Gasen, d. h. solchen Gasen und Dämpfen, die sich unter den Versuchsbedingungen wie permanente Gase verhalten. Auch bei gleichzeitiger Ggw. gesättigter Dämpfe hat noch das MARIOTTEsche Gesetz Gültigkeit, d. h. die zwischen t u. o abgelesenen Drucke sind umgekehrt proportional dem Volumen in o, indem sie sich bei der Kompression kondensieren, ohne den Druck zu vermehren. Anders ist es, wenn keine permanenten Gase, sondern nur ungesättigte Dämpfe, z. B. H_2O-Dampf, zugegen sind. Solange diese noch nicht den Sättigungsgrad erreicht haben,

verhalten sie sich wie permanente Gase. Nach Erreichung des Sättigungszustandes kondensieren sich die gesättigten Dämpfe bei weiterer Verringerung des Volumens, der Druck bleibt derselbe. Wenn endlich weder „umgekehrte Proportionalität zwischen Druck und Volumen", noch „gleichbleibender Druck unabhängig vom Volumen" beobachtet wird, so sind gleichzeitig permanente Gase und ungesättigte Dämpfe zugegen. Bis zu einem gewissen Grade lassen sich auch diese mittels mehrerer Ablesungen bei verschiedenen Niveauständen in o u. bei passenden Volumenverhältnissen von o und n, sowie passenden Überdrucken bestimmen. — Verfertiger der geschützten Apparate sind BLECKMANN & BURGER-Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 753—56. 27/4. [7/3.]; Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-W. **24**. 61—65.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Neuartiges abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum in Verbindung mit zwei Formen des abgekürzten Kompressionsmessers.* Die Vorrichtung, die in Verbindung mit dem Kompressionsdruckmesser gestattet, jeden Augenblick ein absolutes Vakuum über dem einen Schenkel herzustellen, besteht aus dem dreimal U-förmig gebogenen Glasrohr $\beta\,\gamma\,\delta\,\varepsilon$ (vgl. in etwas abgeänderter Form Fig. 6; vgl. das Original u. vorst. Ref.), welches unten in das Gefäß s u. oben unterhalb w in t mündet. Man evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe die Hg-Pumpe so lange, bis man an dem harten Anstoßen des Hg eine starke Verdünnung der Luft erkennt, läßt dann durch Hahn X (auf „steigt", vgl. vorsteh. Ref.) das Hg in dem Druckmesser bis zum Ventil w emporsteigen; dadurch wird das Rohr $\beta\,\gamma\,\delta\,\varepsilon$ völlig mit Hg ausgefüllt. Nach Hahnstellung „fällt" wird das Hg nach s zurückgesaugt, in dem U-förmigen Teile $\delta\,\varepsilon$ bleibt ein Hg-Faden liegen, und es entsteht durch Abreißen des Hg bei α über dem im Teile γ befindlichen Hg-Niveau ein absolutes Vakuum. Die Differenz der Hg-Höhen in β u. γ gibt nun den im App. herrschenden Gesamtdruck an. Die Ablesung an diesem Barometer kann man auf der ganzen Länge der Skala vornehmen, ebensowohl wenn das Hg unten steht, und die Kompressionsdruckmessung außer Tätigkeit ist, als auch, wenn das Hg oben und die Druckmessung im Gange ist. — Wo man keine Vorpumpe benutzen will, und wo unter Anwendung von Gummischläuchen kein äußerst tiefes Vakuum nötig ist, kann man den modifizierten App. (Fig. 6) gebrauchen. Die Bewegung des Hg wird durch Heben u. Senken des Gefäßes s bewirkt, welches durch Schlauch C, resp. D mit dem App. verbunden ist. Diese Einrichtung kann ebenfalls mit der Hg-Luftpumpe zusammengestellt werden. Verfertiger: BLECKMANN & BURGER-Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 756—57. 27/4. [7/3.]; Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-W. **24**. 65—67.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen.* Vf. konstruierte zur *Destillation von Mineralölen, Fettsäuren etc. unter sehr tiefem Vakuum* eine Destillationsvorlage, die die Form der BRÜHLschen hat, jedoch Glasschliffverbb. und neuartige Hg-Dichtungen aufweist, die sich einfach und schnell öffnen und schließen lassen, ohne daß Hg aus- und eingefüllt werden muß. Eine Hülse aus elastischem Gummi d umschließt den Halsoberteil des Destillationskolbens (Fig. 7), über das obere Ende des das Thermometer tragenden Gummistopfens hinausragend. Durch Heben des Gefäßes f fließt Hg in die Hülse d, wodurch der Gummistopfen des Destillationskolbens luftdicht bedeckt wird. Bei der Vorlage läuft rings um den Deckelschliff eine Glasrinne g, in welche nach Heben des Gefäßes i durch h Hg luftdicht eintritt. Der durch den Deckel der Vorlage führende Drehstab ist mit der einfachen Hg-Dichtung bei k gedichtet. Die Verb. zwischen Destillationskolben a u. Vorlage B ist zur Verhütung des Springens von Ansatz m infolge plötzlicher Erwärmung bei Beginn der Destillation, mittels des Zwischenstückes l hergestellt. Der Mantelteil des bei diesem Zwischenstück u. den übrigen horizontalen Verbb. angewandten Schliffes hat (vgl. Fig. 8 u. 9) etwa

in der Mitte eine ganz herumlaufende ringförmige Auswölbung *w*, die oben und unten mit den Ansatzrohren *o* und *p* in Verb. steht. An das untere Rohr *p* ist ein

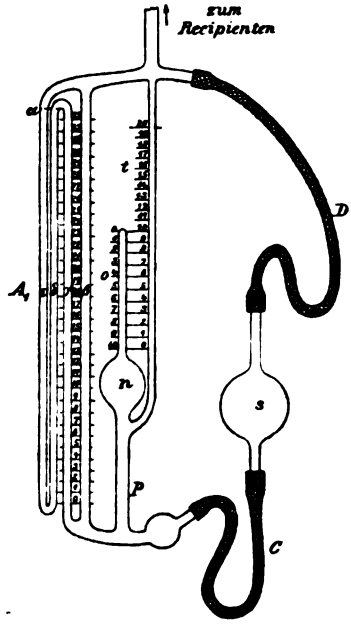


Fig. 6.

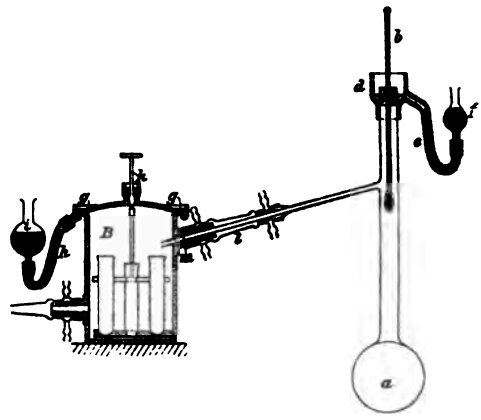


Fig. 7.

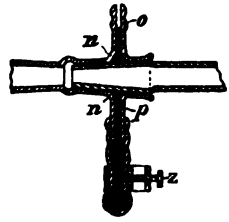


Fig. 8.

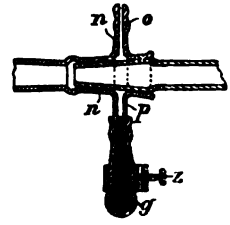


Fig. 9.

Fig. 10.

kleines Gummisäckchen *q*, mit Hg gefüllt und eine gewöhnliche Klemmschraube tragend, befestigt. Durch Anziehen der Schraube wird das Hg durch *p* in dem Wulst ringsherum bis in das Rohr *o* hineingedrückt. Zwecks Öffnen des Schliffs wird das Hg durch Zurückschrauben der Klemme in das Säckchen zurückgelassen. — Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ & Co. und BLECKMANN & BURGER, Berlin. (Z. f. angew. Ch. **19**. 757—58. 27/4. [7/3.]; Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-W. **24**. 67—68.) BLOCH.

Gustav Müller, *Bürettenaufsatz zur Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen.* Das Bürettenrohr ist oberhalb der Skala zu dem Raume *a* erweitert (Fig. 10), in welchen ein eingeschliffener Aufsatz hineinragt. Dieser besteht aus dem Cylinder *b*, der die Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit (in diesem Falle KOH) enthält und weiter oben mit 2—3 Löchern *c* versehen ist. Über dem Cylinderschliffteil befindet sich zur Aufnahme der zurücksteigenden Waschflüssigkeit die Kugel *d*, die sich nach unten zu in Rohr *e* fortsetzt. In die untere Hälfte des Schliffteiles ist die Rille *f* eingedrückt, die mit dem in den Bürettenhals eingebohrten Loch *g* korrespondiert. Das Absorptionsgefäß wird durch *d* bis etwa 1 cm unterhalb der

Löcher im Cylinder mit Flüssigkeit gefüllt; in *d* kann aufserdem noch ein Stück KOH gelegt werden. Beim ersten Vollaufenlassen der Bürette mufs *f g* gegenüberstehen, damit die Luft aus der Bürette entweicht. Dann wird der Schliff nach links gedreht, so dafs beim Ablassen von Bürettenflüssigkeit die nachströmende Luft durch die Waschflüssigkeit des Aufsatzes streichen mufs. Beim nächsten Füllen der Bürette kann die eingeschlossene Luft durch die Waschflüssigkeit im Aufsatz gedrückt werden. Zu beziehen von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. **30**. 459—60. 12/5.) BLOCH.

G. Berlemont, *Röhren für X-Strahlen mit automatischem Regulator.* Auf der Anode ist eine Pt-Röhre aufgekittet, die nach aufsen führt u. mittels eines Hahnes mit einem Rohr in Verb. steht, das mit feuchter Wolle gefüllt ist. Wird die Röhre zu hart, so öffnet man den Hahn für einige Sekunden. Die Pt-Anode ist rotglühend; es findet an ihr eine Dissociation von Wasserdampf statt. Der entstehende Wasserstoff diffundiert in das Innere der X-Röhre und vermindert das Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1189—90. [28/5.*].) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Über die Anzahl der Korpuskeln in einem Atom.* Die Anzahl der Korpuskeln, aus denen das Atom eines chemischen Elements zusammengesetzt ist, läfst sich nach drei verschiedenen Methoden abschätzen. Diese führen übereinstimmend zu dem Schlufs, dafs die Anzahl der Korpuskeln sich bei allen Elementen verhält wie ihre Atomgewichte. Die erste Methode beruht auf der Lichtbrechung in Gasen, die zweite auf der Zerstreuung (scattering) der Röntgenstrahlung in Gasen u. die dritte auf der Absorption der β-Strahlen. Aus der ersten Methode folgt ferner, dafs die M. des Trägers der positiven Ladung grofs gegen die der negativen Ladung ist. Die Einzelheiten der Beweisführung sind im Referat nicht wiederzugeben. (Philos. Mag. [6] **11**. 769—81. Juni.) SACKUR.

Carl Benedicks, *Über die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze.* Vf. unterzieht OSTWALDs FARADAY-lecture (J. Chem. Soc. London **85**. 106; C. **1904**. I. 1542) einer Kritik. OSTWALD hat versucht, mit Hilfe der chemischen Dynamik die empirischen Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen, sowie der Verbindungsgewichte zu deduzieren. OSTWALDs Darst. hat den Charakter einer Demonstration, nicht einer Deduktion. Die Atomtheorie ist vollständig entbehrlich, um die experimentelle Notwendigkeit des Gesetzes der konstanten Zus. einzusehen. In der Ableitung der Verbindungsgewichte vermifst Vf. den Beweis dafür, dafs die Gewichtsverhältnisse zweier sich verbindender Substanzen *A* und *B* durch die Ggw. eines fremden dritten Stoffes *C* nicht beeinflufst wird. Der in einem Nachtrag angedeutete Beweis ist nicht stichhaltig. In einem Punkte stützt sich OSTWALD auf direkte stöchiometrische Erfahrung und begeht daher einen circulus vitiosus.

Vf. versucht einen anderen Weg einzuschlagen. Ein System aus 3 Elementen (*A*, *B*, *C*) gebe drei binäre Verbb., die miteinander im Gleichgewicht stehen. Nimmt man die Dämpfe als spurenweise dissociiert an, so folgt aus dem Gleichgewicht in der Gasphase leicht das Gesetz der Verbindungsgewichte. (Arkiv för Kemi **2**. Nr 17. 1—14. Juni 1906. [Dezember 1905]; Z. f. anorg. Ch. **49**. 284—96. 31/5. Upsala.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Brunner, *Berichtigung der Notiz zum Thema „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie“.* (Cf. Z. f. physik. Ch. **51**. 106; C. **1905**. I. 979.) Der chemische Widerstand selbst ändert sich mit den Konzentrationen; daher kann die Gleichung:

Reaktionsgeschwindigkeit = treibende Kraft : Chemischen Widerstand, entgegen der ursprünglichen Behauptung des Vfs., sehr wohl auch für wechselnde Konzentrationen gelten. (Z. f. physik. Ch. **55**. 635. 8/6. [3/5.] Berlin.) BRILL.

E. Briner, *Untersuchung heterogener Gleichgewichte unter variablem Druck.* Es wird der Einfluſs des Druckes auf Gleichgewichte untersucht, bei denen feste oder fl. Stoffe aus 2 Gasen entstehen. Das Gasgemisch wird in ein Barometerrohr eingeschlossen, der Druck durch eine Kohlensäurebombe erzeugt, durch Hg auf das Gasgemisch übertragen und durch ein parallel geschaltetes abgeschlossenes Luftvolumen gemessen. Aus der eintretenden Volumenänderung kann auf die Gleichgewichtskonstante und den Dissociationsdruck geschlossen werden. Experimentelle Ergebnisse werden noch nicht mitgeteilt; über die Art der Berechnung soll erst nach Veröffentlichung derselben referiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1214—16. [28/5.*].) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Bericht über die Revision der Atomgewichte.* Wegen des Vertrauens, das den STASschen Zahlen vielfach noch entgegengebracht wird, tadelt Vf., daſs die STASschen At.-Geww. in den „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von LANDOLT und BÖRNSTEIN mit einem Überfluſs an Decimalen mitgeteilt sind. Von 10 durch STASS bestimmten At.-Geww. sind in neuerer Zeit 7 revidiert, und nur bei einem (Br) ist der STASsche Wert wiedergefunden worden.

Vf. erörtert dann die Rolle, welche die physikalisch-chemischen Methoden bei der Revision der At.-Geww. spielen. Auf der exakten Best. der Mol.-Geww. von Gasen u. ihrer Abweichung vom Gesetz AVOGADROS beruhend, sind sie mindestens ebenso genau wie die bisher meist vorgezogenen gravimetrischen Methoden. Vor letzteren haben sie den Vorzug der Einfachheit und der direkten Bezugnahme auf Sauerstoff. 3 At.-Geww., nämlich von H, C u. N, sind nach beiden Gruppen von Methoden, und zwar mit bemerkenswerter Übereinstimmung, ermittelt worden. Vf. schlägt deshalb vor, nur solche als fundamentale At.-Geww. zu betrachten, welche direkt auf Sauerstoff bezogen sind, und für welche sowohl nach gravimetrischen, wie nach physikalisch-chemischen Methoden übereinstimmende Werte erhalten wurden. Aus den 3 bisher bekannten derartigen fundamentalen At.-Geww. lassen sich für die Atomgruppen H_2O, CO_2, NO_2, N_2O_5 „Atommaſse“ berechnen, welche viel genauer sind als das heutige At.-Gew. des Ag; ein auf letzteres bezogenes At.-Gew. ist deshalb weniger genau als ein auf die ersteren bezogenes. Andere nützliche „Atommaſse“ würden sich aus Cl, S, P bilden lassen, wenn diese einmal gut bestimmt sein werden.

Das At.-Gew. des Ag, bezogen auf H, C, N, Cl, weicht von dem klassischen Wert beträchtlich ab. Obwohl Vf. den ersteren Wert für wahrscheinlicher hält, schlägt er vor, vorläufig den Mittelwert: Ag = 107,91 zu adoptieren, bis die Ursache dieser Nichtübereinstimmung gefunden ist.

Schlieſslich weist Vf. auf die neueren Arbeiten über die Gewichtsveränderungen bei chemischen Rkk. hin und zeigt, daſs der Gewichtsverlust, den MORLEY bei seiner Totalsynthese des W. hatte, den bedeutendsten Gewichtsverlust, den LANDOLT (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 266; C. **1906**. I. 1132) bei seinen Verss. beobachtete, nur wenig übertrifft. Diese Änderungen sind zwar bei der erreichbaren Genauigkeit der At.-Gew.-Beststt. noch zu vernachlässigen. Da aber schon eine 4—5-fach gröſsere Änderung, als bisher gefunden, das At.-Gew. beeinflussen kann, hat man einen Grund mehr, die physikalisch-chemischen Methoden der At.-Gew.-Best. zu vervollkommnen. (Journal de Chimie Physique **4**. 174—85. 30/5. [April 1906.] Genf. Lab. für phys. Chem. der Univ.) MEUSSER.

G. D. Hinrichs, *Die Atomgewichte aller chemischen Elemente sind kommensurabel und die Materie ist einheitlich.* (Cf. Mon. scient. [4] **20**. I. 16. 169. 240; C. **1906**. I. 525. 1083. 1084.) GUYE hat den Vf. nicht verstanden. Er ist Anhänger von STAS, dessen System vollständig am Boden liegt. Vf. betrachtet die Entwicklung der Atomgewichtsbestst. kritisch. Er unterscheidet die drei Perioden: BERZELIUS, DUMAS, STAS. BERZELIUS u. seine Schüler lieferten als bis auf 0,01 sichere Werte Pb = 207,00, Tl = 56,00, Cl = 35,50. BERZELIUS verhielt sich gegen die PROUTsche Hypothese nicht so absolut ablehnend, wie man immer glauben machen möchte. Nach den wundervollen Verss. von DUMAS kann das Atomgewicht des *C* höchstens um 0,001 von der ganzen Zahl 12 abweichen. *C* (Diamant) = 12 ist der Ausgangspunkt des Systems, das der Vf. aufgestellt hat. Aus dieser Annahme u. den Verss. von MARCHAND und ERDMANN über die Zus. des $CaCO_3$ folgt Ca = 40 $\pm$0,001. Die STASsche Schule hat das Atomgewicht des Ag durch die Benutzung irriger Methoden gefälscht, während der Dumasschüler MARIGNAC fast den theoretischen Wert 108 fand. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts waren die At.-Geww. von 14 gut bekannten Elementen höchstens 0,01 von ganzen Zahlen verschieden. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung des Vfs. ergibt die Unmöglichkeit, daſs das ein Zufall ist, vielmehr müssen alle Elemente aus einem Urelement aufgebaut sein, dem Pantogen. Die vor 50 Jahren publizierte Arbeit des Vfs. fand keine Beachtung, obwohl das allgemein angenommene periodische System nur eine „hastige Verallgemeinerung" eines Teiles der Arbeit war. — Folgt die bekannte Kritik des „System STAS" („groſsartiger Betrug".) In der ganzen durch ihn hypnotisierten Periode hat man keinen einzigen wahren Atomgewichtswert gefunden, trotz aller Warnrufe des Vfs. Man hat eine unwissenschaftliche Pseudogenauigkeit durch die Angabe von ungehörig viel Dezimalstellen vorgetäuscht. CROOKES hat seine schöne Arbeit über das Tl wertlos gemacht durch Verwendung des falschen STASschen Wertes für N; mit dem richtigen ergibt sich 204,00. Eine ähnliche Diskussion der Werte für B, Na, As, Pt führt zu ganzen Zahlen. Cu ist 63,5 (dabei sei auf die Kritik der RICHARDSschen Arbeitsmethoden verwiesen!) Nur die Atome Cl und Cu bestehen aus einer ungeraden Zahl von Pantogenatomen. Wieder wird die Wahrscheinlichkeit berechnet, daſs die Abweichung für 20 Elemente von den „theoretischen Werten" $\leq$0,01 ist, u. Null gefunden. Vf. schlieſst daraus, daſs alle Atomgewichte Multipla von 0,5 sind.

Die Werte, die URBAIN kürzlich für das Atomgewicht des Tb angegeben hat (159,22), rechnet Vf. nach seiner allgemeinen und direkten Methode um und findet 159. (Mon. scient. [4] **20**. I. 419—36. Juni.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Timmermans, *Das Jod als kryoskopisches Lösungsmittel.* Vf. findet, daſs J trotz seiner groſsen Dampftension ein bequemes ebullioskopisches Lösungsmittel ist, da die Dämpfe am Boden des App. bleiben. F. 113° $\pm$ 0,05. Gefrierkonstante, aus der Schmelzwärme berechnet: 252,13, mit SnJ_2 bestimmt: im Mittel 253,5, vom Vf. adoptiert: 252. Wie in Brom, haben die Metalloidverbb. auch in J n. Mol.-Geww. Die Metallsalze, z. B. KJ, HgJ_2, neigen dazu, sich zu polymerisieren, event. kommen dabei Polyjodide, wie KJ_3 u. KJ_5, in Frage. FeJ_3 ist unl. Die Halogene bilden mit Alkalisalzen nichtleitende Lagg., z. B. KJ in Jod, KCl in fl. Chlor; die Metalloidverbb. spielen die Rolle anormaler Elektrolyte. (Journal de Chimie Physique **4**. 170—73. 30/5. [1906.] Brüssel. Univ.) MEUSSER.

M. Levin, *Beiträge zur Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.* Die bisherigen Verss. über Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch starke Elektrolyte, sowie durch schwache Elektrolyte, u. über die gegenseitige Beeinflussung von Nichtelektrolyten werden zusammengestellt u. eingehend diskutiert. Da die Löslichkeitsbeeinflussung danach wesentlich durch die Anwesenheit von Ionen bedingt wird,

wird die Wechselwrkg. starker Elektrolyte untersucht. *Pikrinsäure* wird mit Lsgg. von einigen Salzen in Fläschchen im Thermostaten bei 25° geschüttelt u. die Löslichkeit durch Titration mit NaOH festgestellt. In W. beträgt die Löslichkeit bei 25° 0,05328 g-Moleküle im Liter. Bei allen Konzentrationen tritt durch den Salzzusatz eine absol. Erhöhung der Löslichkeit der Pikrinsäure ein, die auf die doppelte chemische Umsetzung zwischen dieser u. dem Salz zurückzuführen ist. Nach einem schon von NOYES (Z. f. physik. Ch. **27**. 267; C. **98**. II. 1075) angewendeten Rechnungsverf. wird die relative Löslichkeitserniedrigung durch die zugesetzten Elektrolyte ermittelt; diese ist im Mittel für $NaNO_3$ 0,69, NaCl 0,79, $^1/_2Na_2SO_4$ 0,93, LiCl 1,01, $^1/_2Li_2SO_4$ 1,04, NH_4Cl 0,65. Danach erniedrigen, im Gegensatz zu bisherigen Beobachtungen, Li-Salze am stärksten. Verss. über die Einw. von Nichtelektrolyten (*Rohrzucker* und *Traubenzucker*) auf die Löslichkeit der Pikrinsäure zeigen keinen wesentlichen Einfluſs, so daſs der Effekt den Ionen zugeschrieben werden muſs.

Was die Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung anbetrifft, so zeigt eine Zusammenstellung von Zahlen für relative, äquivalente Löslichkeitserniedrigungen und für den Binnendruck, daſs ein einfacher Zusammenhang zwischen diesen Gröſsen, wie ihn EULER (Z. f. physik. Ch. **31**. 368; C. **1900**. I. 324) vermutet hat, nicht besteht. Auch eine Erklärung des Phänomens durch eine Wasseraddition, wie sie ROTHMUND (Z. f. physik. Ch. **33**. 413; C. **1900**. II. 5) versucht hat, ist nicht möglich. Diese Hydrathypothese fordert einen Parallelismus zwischen Dampfspannungserniedrigung u. Löslichkeitsbeeinflussung, der nicht vorhanden ist. Auch durch Annahme von Komplexionen wird die Löslichkeitsbeeinflussung nicht erklärt. Wohl aber läſst sich diese aus der Theorie der konz. Lsgg. deuten. Der Koeffizient α der NERNSTschen Formeln für diese Lsgg. (Z. f. physik. Ch. **38**. 487; C. **1901**. II. 967) verschwindet für einen Elektrolyten nicht, solange er die Löslichkeit beeinfluſst. Die Konzentration, bis zu der herab ein Stoff die Löslichkeit beeinflussen kann, ist zugleich die obere Grenze der Gültigkeit der Gasgesetze für diesen Stoff. Auch die starken Elektrolyte fügen sich also dem Massenwirkungsgesetz in verd. Lsgg., nur liegt die obere Konzentrationsgrenze der Gültigkeit des Gesetzes für sie viel tiefer als für Nichtelektrolyte oder schwache Elektrolyte. Die untere Grenze für die Löslichkeitsbeeinflussung ist eine Elektrolytkonzentration von ca. 0,05-n. Dieser Wert kann als obere Grenze für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte angenommen werden. (Z. f. physik. Ch. **55**. 513—36. 8/6. Göttingen.) BRILL.

A. Christow, *Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung.* I. Die Absorptionskoeffizienten des H_2, N_2, O_2, CH_4 u. CO für konz. H_2SO_4 werden nach der OSTWALDschen Methode gemessen u. mit älteren Werten für W. und A., sowie für Petroleum verglichen. Die Absorptionskoeffizienten für H_2SO_4 sind nahezu die gleichen wie für W. Eine Ausnahme ist H_2, der von H_2SO_4 nur halb so stark absorbiert wird als von W. Ordnet man die Gase nach der Gröſse ihres Absorptionskoeffizienten, so ergibt sich für alle genannten Fll. nahezu die gleiche Reihenfolge, u. zwar wird die Absorption mit steigendem Molekulargewicht der Gase im allgemeinen gröſser. Nur CH_4 wird von allen Fll. viel stärker absorbiert als dem Mol.-Gew. entsprechen würde.

II. Die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung. Eine solche Abhängigkeit hat Vf. für CO_2 schon (Z. f. physik. Ch. **53**. 321; C. **1905**. II. 1419) festgestellt. Um zu konstatieren, ob sie für alle Gase gilt, untersucht Vf. die Absorptionskoeffizienten der oben genannten Gase in Gemischen von W. und konz. H_2SO_4. Es wurden Gemische von 35,82% und von 61,62% H_2SO_4 hergestellt u. deren Oberflächenspannungen nach der Methode von WHATMOUGH (Z. f. physik.

Ch. 39. 129; C. 1902. I. 92) bestimmt. Die Resultate sind mit denen für reines W. u. für kons. H_2SO_4 in Kurven wiedergegeben, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung und der Absorptionskoeffizienten von der Konzentration des Gemisches zeigen. Danach hat die Oberflächenspannung bei ca. 50% H_2SO_4 ein Maximum. Ebenda zeigen die Kurven für die Absorptionskoeffizienten aller untersuchten Gase Minima, dieselben sind also alle in verd. H_2SO_4 weniger l. als in W. oder kons. H_2SO_4. Die relative Löslichkeitserniedrigung, die durch das Mischen von H_2SO_4 und W. erfolgt ist, ist für alle Gase, mit Ausnahme von CO_2, nahezu gleich.

Die Absorptionskoeffizienten nehmen ab, wenn die Oberflächenspannungen zunehmen; diese Beziehung wird auch an einer Anzahl von reinen Fll. verifiziert, deren Absorptionskoeffizienten β für CO von SKIRROW (Z. f. physik. Ch. 41. 139; C. 1902. II. 412), u. deren Oberflächenspannungen f vom Vf. gemessen wurden. $\beta \times f$ ist für die meisten Fll. von derselben Größenordnung. (Z. f. physik. Ch. 55. 622—34. 8/6. [Februar.] Sofia. Chem. Inst.) BRILL.

Ugo Lombardi, *Über die bei Elektrolysen gebräuchlichsten Diaphragmentypen und die Formeln zur Berechnung der Ausbeuten.* Die Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. werden besprochen. FOERSTER und JORRE haben (Z. f. anorg. Ch. 23. 158; C. 1900. I. 644) eine theoretisch begründete Formel für die Ausbeute vorgeschlagen, die aber nicht ganz exakt ist. Doch heben sich die Vernachlässigungen fast auf, so daß die Resultate von FOERSTER u. JORRE, sowie die des Vfs. dadurch ziemlich gut dargestellt werden. Vf. arbeitet mit NaCl u. Na-Acetat. Die Formel gibt als mittlere Ausbeute das arithmetische Mittel zwischen den extremen Werten der momentanen Ausbeuten. Die Formel berücksichtigt indessen die Diffusion des Hydroxyds durch das Diaphragma nicht und ist daher für die Praxis nicht verwendbar. Das Gleiche gilt für mehrere von GUYE (Journal de Chimie Physique 1. 121; C. 1903. II. 861) aufgestellte empirische Formeln, die ebenfalls die physikalischen Vorgänge nicht berücksichtigen. Die Verhältnisse sind zu kompliziert, als daß man sie in Formeln bringen könnte. Schließlich werden die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Diaphragmen (Asbest, PUKALL-Zelle, Zement) durchgesprochen. (Gaz. chim. ital. 36. I. 378—87. 14/6. 1906. [30/8. 1905.] Mailand. R. Istit. Tecnico Sup.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Haber und Fleischmann, *Über Gasketten bei hohen Temperaturen.* Es wurde die Unters. von HABER und MOSER fortgesetzt (Z. f. Elektroch. 11. 593; C. 1905. II. 1003). Als Elektrolyte dienten bei Temperaturen bis 570° dünne Glasplättchen, die auf beiden Seiten mit Au oder Pt belegt werden, bei höheren Temperaturen (bis 1100°) auf beiden Seiten glasierte und platinierte Porzellanrohre. Es wurden die elektromotorischen Kräfte folgender Kombinationen beobachtet:

H_2 rein $\rightleftharpoons$ H_2 verdünnt mit N_2
O_2 „ $\rightleftharpoons$ O_2 „ „ „
H_2 „ $\rightleftharpoons$ O_2 bei wechselndem Gehalt an Wasserdampf.

Für die aus einem einzigen Gase gebildete Konzentrationskette stimmten die gefundenen Werte mit den berechneten fast völlig überein. Für die Knallgaskette war das Resultat nicht ganz so befriedigend. Qualitativ war zwar Übereinstimmung vorhanden, indem die EMK. mit wachsender Temperatur und steigendem Wasserdampfgehalt abnahm. Doch blieben die gefundenen Werte etwas hinter den berechneten zurück, wenn man die freie Energie der Wasserbildung aus den Verss. von NERNST und v. WARTENBERG berechnet (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 35; C. 1905. II. 290) (1,22 Volt bei 25°); allerdings ist die Differenz viel kleiner,

als sie es bei gewöhnlicher Temperatur nach den Messungen von BOSE ist (Z. f. physik. Ch. **38**. 1; C. **1901**. II. 82). Demnach scheint die Bedingung der Reversibilität bei den Gasketten bei hohen Temperaturen mehr erfüllt zu sein als bei der GROVEschen Gaskette. (Z. f. Elektroch. **12**. 415—16. 15/6. [22/5.].) SACKUR.

J. Elster und **H. Geitel**, *Zwei Versuche über die Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel.* Mit Nebel beladene Luft besitzt relativ geringe Leitfähigkeit, weil die Ionen unbeweglicher werden. Diese Tatsache benutzen die Vff., um die positive Eigenelektrisierung des Ra während der Aussendung von β-Strahlen nachzuweisen. (Einsenken einiger in Glas eingeschmolzener mg $RaBr_2$ in einem geschlossenen, mit NH_4Cl-Nebeln beladenen Luftraum, wobei ein stationärer Ausschlag erhalten wird.) Ferner zeigen die Vff. die auch in der Atmosphäre auftretenden Volumenladungen, wenn die Ionen in einer Nebelschicht aufgehalten werden. In eine geerdete Metallschale wird CO_2-Gas geleitet, das mit NH_4Cl-Nebeln beladen ist. Darüber befindet sich eine geladene Metallplatte. Bringt man dazwischen eine Ionenquelle, so lädt sich der Nebel gleichsinnig mit der Platte auf. Nach dem Entfernen der Ionenquelle erdet man die Platte u. verbindet die Schale mit dem Elektrometer. Bläst man den Nebel plötzlich aus der Schale heraus, so zeigt das Elektrometer eine der Plattenladung entgegengesetzt gerichtete Ladung an. Dem Erdboden aufgelagerte Nebelschichten zeigen im n. elektrischen Erdfeld eine positive Volumenladung. (Physikalische Ztschr. **7**. 370—71. 1/6. [22/4.].)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. E. Lilienfeld, *Eine Methode zur Bestimmung der Temperatur und der Wärmeleitfähigkeit des positiven Glimmlichtes.* Gut leitende, also dissociierte Gase, sollten ein grofses Wärmeleitvermögen besitzen. Auch könnte man den Vorgang der Dissociation auf diesem Wege studieren. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, die das ermöglichen soll. Die Entladung geht zwischen zwei grofsen Elektroden vor sich, die sich zwischen zwei Glaskugeln, die durch eine Kapillare verbunden sind, befinden. Ein in die Kapillare eingeführtes dünnes Pt-Blech, dem elektrisch eine bekannte Wärmemenge zugeführt wird, nimmt in dem Gase eine gewisse stationäre Temperatur an, die elektrisch gemessen wird. Das in das Glimmlicht gebrachte Pt-Blech nimmt die Temperatur des Gases nicht an, sondern bleibt stets erheblich kälter. Die Wärmeleitfähigkeit im positiven Glimmlicht ist stets höher als die n. unter gleichen Verhältnissen. In H_2 ist Wärmeleitfähigkeit und Temperatur stets höher als in O_2 oder N_2. (Ber. d. Dtsch. Physik. Ges. **4**. 182—96. 15/6. [3/5.] Leipzig. Physik. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Howard L. Bronson, *Über die durch α-Strahlen verursachte Ionisation.* Der Vf. sucht zwei verschiedene, aber miteinander verknüpfte Fragen zu entscheiden; nämlich wie die durch α-Strahlen erzeugte Ionisation in der Nähe des Endes ihrer Bahn variiert, und zweitens ob Radium *B* α-Strahlen, wenn auch nur in kurzem Abstande, aussendet. Bekanntlich haben die α-Strahlen nur einen beschränkten Wirkungsbereich. Es fragt sich, ob an dessen Ende ihre Ionisationsfähigkeit oder ihre Geschwindigkeit sich stark vermindert. Zur Prüfung diente folgender App.: Der radioaktive Stoff (RaC) befand sich am unteren Ende eines Messingrohres, das bis zu einem beliebigen meſsbaren Drucke ausgepumpt werden konnte und oben mit Glimmer oder Al verschlossen war. Dicht darüber befand sich ein isoliert eingeführter Stab, der zum Elektrometer führte. Durch Variation des Gasdruckes konnten beliebige Mengen Luft in den Weg der α-Strahlen gebracht werden, ehe diese in die Ionisationskammer gelangten. Trägt man die Dicke einer äquivalenten Luftschicht bei Atmosphärendruck als Abszisse, die gesamte Ionisation nach Passierung derselben als Ordinate auf, so erhält man eine nahezu linear abfallende Linie, die bei

7 cm die *X*-Achse fast berührt. Daraus folgt in Übereinstimmung mit BRAGG und KLEEMANN (Philos. Mag. [6] 8. 719; C. 1905. I. 141), daſs der Wrkg. der α-Strahlen von Ra C durch 7 cm Luft ein Ziel gesetzt wird. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daſs die α-Strahlen nach dieser Weglänge ihre Energie durch Zusammenstoſs mit den Gasmolekeln sehr rasch verlieren.

Ein ähnlicher App. wurde benutzt, um zu untersuchen, ob Radium *B* irgendwelche α-Strahlen aussendet. Dies scheint nicht der Fall zu sein, oder wenigstens haben sie nicht die erforderliche Geschwindigkeit, um Luft zu ionisieren. (Philos. Mag. [6] 11. 806—12. Juni. [7/4.] MACDONALD Physics Building Mc GILL Univ.) SACKUR.

J. Watson Bain und **J. W. Batten**, *Ein Gaskalorimeter. — Die Beziehung zwischen Flammentemperatur und Heizkraft.* Die Vff. haben versucht, ein registrierendes Gaskalorimeter nach dem Prinzip zu konstruieren, daſs die Temperatur der Flamme mit einem Thermoelement bestimmt wurde. Um die Beziehung zwischen dieser Temperatur und der Heizkraft zu ergründen, wurden für Gase verschiedener Zus. die Flammentemperaturen und die mit dem JUNKERSschen Kalorimeter bestimmten Heizkräfte verglichen. Man erhält für beide Gröſsen Kurven, die, wenn man kleine Brenner verwendet und das in einem Schutzrohr befindliche Thermoelement stets über der Spitze der Flamme anbringt, bis auf ca. 2% übereinstimmen. Für einen gegebenen Brenner bei bestimmter Luftzufuhr wird sich durch Eichung mit einem Kalorimeter leicht eine solche Stellung für das Pyrometer fixieren lassen, daſs die Beziehung zwischen Flammentemperatur und Heizkraft eine einfache ist. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 505—7. 15/6. [10/5.*] Toronto, Kanada.) BRILL.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Flüchtigkeit in verschiedenen Gruppen zusammengesetzter Körper.* HCl sd. niedriger als HF, H_2S niedriger als H_2O, H_2P niedriger als H_2N. Bemerkenswert ist die Beziehung zwischen den KpKp. der n. Hydrüre $R^{III}H_3$ und der Kondensationshydrüre $H_2R^{III}—R^{III}H_2$: H_2P sd. um 52° niedriger als H_2N, $H_2P—PH_2$ um 54—55° niedriger als $H_2N—NH_2$, daher auch H_2N um 146° niedriger als $H_2N—NH_2$, wie H_2P um 143° niedriger als $H_2P—PH_2$.

Bei vollständiger Methylierung erhebt sich der Kp. des CH_4 (—164°) um 173° bis zu +9° bei $C(CH_3)_4$, der des SiH_4 (—115°) um 145° bis zu +30° bei $Si(CH_3)_4$. Die Erhebung ist für das Methan gröſser, weil sein Molekül eine verhältnismäſsig höhere Belastung erfährt als das des doppelt so schweren SiH_4. Die KpKp. von NH_2, $CH_3 \cdot NH_2$, $(CH_3)_2 \cdot NH$, $(CH_3)_3N$ differieren der Reihe nach um +27, +13, —4°, die der entsprechenden P-Verbb. um +71, +39, +16°, woraus hervorgeht, daſs entgegen dem, was man nach den Mol.-Geww. schlieſsen müſste, die Verminderung der Flüchtigkeit durch Methylierung bei den P-Verbb. stärker ist als bei den N-Verbb., daſs die Erniedrigung durch die ganze Reihe der P-Verbb. anhält, bei den N-Verbb. im letzten Glied aber einer Erhöhung Platz macht. Die Erscheinung erinnert in gewissem Sinne an die bei H_2O, dessen Kp. 100° in CH_3OH (Kp. 66°) um 34° und dann in $(CH_3)_2O$ (Kp. —23°) um weitere 89° gesunken ist, und an H_2S (Kp. —64°), $CH_3 \cdot SH$ (Kp. +6°), $(CH_3)_2S$ (Kp. +37°), in welcher Reihe also ein Steigen um 70, bezw. 31° zu beobachten ist. Analog verhalten sich die Äthylverbb. von NH_3 und PH_3. In der NH_3-Reihe sind die Siedepunktserhöhungen +52, +36, +34°, in der PH_3-Reihe +110, +60, +43°.

Das *Hydrazin* zeigt Verhältnisse wie das W. und erniedrigt seinen Kp. bei der Monomethylierung um 26°, weniger stark, um 14°, bei der Monoäthylierung. Bei der Überführung der Monomethyl- in die symm. Dimethylverb. erfolgt eine weitere Erniedrigung um 26°, der Monoäthyl- in die symm. Diäthylverb. um 14°, woraus die Gleichwertigkeit der beiden NH_2-Gruppen im Hydrazin hervorgeht. In der unsymm. Dimethylverb. hat sich der Kp. ebenfalls um 24° erniedrigt, in der

unsymm. Diäthylverb. nur um 2° gegenüber der Monoverb. Für den letzteren geringen Unterschied ist bestimmend gewesen, daſs die Vermehrung des Mol.-Gew. gegenüber dem Einfluſs, der von dem Verschwinden des H-Atoms kam, stärker ins Gewicht fiel. Aus der Analogie mit H_2O im Kp. glaubt Vf. schlieſsen zu können, daſs sich im fl. Hydrazin n. gasförmige Moleküle $H_2N \cdot NH_2$ associiert haben, und daſs sich ebenso auch der bemerkenswerte Unterschied zwischen dem Kp. des NH_3 (—33°) und dem des PH_3 (—85°) erklärt, indem die NH_3-Moleküle zu mehreren associiert sind.

C-Derivate haben im allgemeinen einen niedrigeren Kp. als Si-Derivate: CH_4 —164°, SiH_4 —115°; CO_2, Gas, —80°, SiO_2 fest u. unter gewöhnlichen Bedingungen unschmelzbar; CS_2, fl., +47°, SiS_2 fest, sublimierbar; $C(CH_3)_4$, fl., +9°, $Si(C_2H_5)_4$ +30°. Verbb. von C und Si mit Cl, Br und J aber weichen von dieser Regel ab: CCl_4, fl., Kp. 76—77°, $SiCl_4$, fl., Kp. 59°; CBr_4 fest, Kp. 189°, $SiBr_4$, fl., Kp. 153°; CJ_4 fest, nicht flüchtig, SiJ_4 Kp. 290°; CF_4 Gas, bei 15° und 760 mm zu verdichten, SiF_4, Gas, Kp_{241}. —65°; C_2Cl_4, fest, Kp. 185°, Si_2Cl_6, fl., Kp. 146°; $CHCl_3$, fl., Kp. 60°, $SiHCl_3$ Kp. 35—37°. Die Differenz im Kp. der Verbb. R_2Cl_6 ist doppelt so groſs als bei den einfachen Chlorüren RCl_4. Bemerkenswert erscheint noch, daſs die an sich noch normalen Differenzen in den KpKp. der Peroxyde von C und Si in ihren Äthern das Zeichen zu ändern suchen: $C(OC_2H_5)_4$, fl., Kp. 158—159°, $Si(OC_2H_5)_4$ Kp. 165°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 187—97. [7/4.*].) LEIMBACH.

C. Matignon u. **R. Trannoy**, *Oxydierende Katalysatoren und Verallgemeinerung der Lampe ohne Flamme.* Die Oxyde des Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Ce u. Ag sind oxydierende Katalysatoren, welche unter geeigneten Bedingungen sehr energisch wirken können. Mit Hilfe dieser Substanzen läſst sich sehr leicht die Lampe ohne Flamme herstellen. Man tränkt einfach einen Asbestfaden mit der kons. Lsg. eines Salzes, welches, wie z. B. das Nitrat, beim Glühen in Oxyd übergeht; hängt man einen solchen Faden, nachdem er zuvor auf Rotglut erhitzt worden ist, in ein Glas, welches Ä. enthält, so vollzieht sich eine Verbrennung im Sinne der Gleichung: $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + O_2 = C_2H_4O + H_2O$ unter reichlicher B. von Aldehyd. Mit vielen dieser Katalysatoren lassen sich derartige Verss. wiederholen, vorausgesetzt, daſs die organischen Substanzen auf einer Temperatur erhalten werden, bei welcher sie eine genügende Dampftension besitzen. In gewissen Fällen, z. B. beim Palladiumdraht, schlägt sich Kohlenstoff auf dem Katalysator nieder, der an der Luft sich entzündet, sobald man ihn aus den brennbaren Dämpfen herausnimmt. Mn kann man in Form von MnO_2 verwenden; ein kleines, sehr flaches Prisma aus Pyrolusit bleibt in Ätherdampf im Glühen, bis der gesamte Ä. oxydiert ist.

Bringt man eine rotglühende Kupferspirale in ein Gefäſs, welches eine kons. Lsg. von NH_3 oder einem flüchtigen Amin enthält, so bleibt die Spirale im Glühen und schm., wenn der Draht nicht zu stark ist, allmählich ab. Das Cu scheint hierunter intermediärer B. von Nitrid zu wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1210—11. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

Philip Blackman, *Die relative Stärke der Säuren.* Bezeichnet man mit X ein Anion, mit M ein Kation, so sollte $\lambda_{HX} + \lambda_{MOH} - \lambda_{MX}$ eine konstante Gröſse sein (K), wenn die molekularen Leitvermögen bei der gleichen Verdünnung und Temperatur gemessen sind. Die Konstante muſs das molekulare Leitvermögen des W. bei den gleichen Bedingungen darstellen. Doch ist die Konstante K nicht für alle SS. gleich, sondern für die stärksten SS. am gröſsten. Vf. leitet mit Hilfe

einiger einfacher Gleichungen ab, daſs die Stärke der SS. HX, HX_1, HX_2 etc. sich verhalten muſs wie $1 : \frac{\lambda_{HX_1}}{\lambda_{HX}} : \frac{\lambda_{HX_2}}{\lambda_{HX}}$, falls man annimmt, daſs das molekulare Leitvermögen des W. in der Tat eine Konstante ist. (Chem. News **93**. 284. 22/6. London E. East London Techn. Coll.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Russ, *Über den Einfluſs des Gefäſsmaterials und des Lichtes auf die Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung.* NERNST hatte die Ansicht ausgesprochen, daſs die Bildung von *Ozon* durch dunkle elektrische Entladung eine photochemische Reaktion ist (Ztschr. f. Elektroch. 1. 38). Um diese Frage zu prüfen, hat Vf. die Bildung von O_3 in einem Elektrisator aus Glas, Uviolglas und Quarz verfolgt und gefunden, daſs mit zunehmender Ultraviolettdurchlässigkeit das sich im Elektrisator einstellende Ozongleichgewicht zu Ungunsten des O_3 verschoben wird. Bei gleichzeitiger Bestrahlung des Elektrisators durch das Licht einer Quecksilberquarzlampe wird der Ozongehalt dementsprechend noch weiterhin herabdrückt. Die quantitative Ozonbest. erfolgte nach LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1184; C. **1901**. I. 1340) durch Titration des aus neutraler HJ-Lsg. ausgeschiedenen Jods; bei den Versa. wurde vor allem auf eine regelmäſsige Strömungsgeschwindigkeit Wert gelegt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaſsen tabellarisch wiedergeben (in % O_3 Ausbeute):

Gefäſswand	im Dunkeln	im Hg-Licht
Glas	7,13 %	6,7 %
Uviolglas	5,34 %	4,10 %
Quarz	2,27 %	1,26 %

(Ztschr. f. Elektroch. **12**. 409—12. 15/6. [20/5.] Wien. Technol. Gewerbemuseum.) SACKUR.

James Walker, *Die Ionen von reinem Wasser.* In einem Vortrag über die Anwendung der Hydrattheorie auf Lagg. von Elektrolyten kamen LOWRY und BOUSFIELD zu dem Schluſs, daſs sich der aus den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen berechnete Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des reinen W. so stark von dem experimentell bestimmten Wert unterscheidet, daſs man annehmen muſs, das Leitvermögen des W. rühre nur von Verunreinigungen her, und die übliche Berechnung von Hydrolysewerten sei deshalb falsch. Vf. zeigt, daſs die benutzten Zahlen für gewöhnliches „destilliertes W." ($k = 1 \times 10^{-6}$) gelten, daſs man KOHLRAUSCHs Werte für wirklich reines W. einsetzen muſs, und auſserdem noch die sehr starke Änderung des Dissociationsgrades des W. mit der Temperatur in Rechnung setzen muſs. Dann berechnet sich $k = k_{18}\,(1 + 0{,}060\,dt + 0{,}0014\,[dt]^2)$, während KOHLRAUSCH fand $1 + 0{,}061\,dt + 0{,}0014\,(dt)^2$! Die theoretischen Folgerungen, betreffend Hydrolyse u. amphotere Elektrolyten, sind also wohl begründet. (Trans. FARADAY Soc. 1. 3 S. Sep. Jan. 1906. [12/12. 1905.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Oct. und Alice Dony, *Über die vermeintliche Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds.* Die Vff. bringen neues experimentelles Material bei zu dem Streit GRAETZ-PRECHT u. OTSUKI (cf. C. **1905**. I. 1071. 1523. 1690). Die Entstehung von H_2O_2 bei Autoxydationen läſst sich photographisch viel schärfer nachweisen als mit den üblichen chemischen Rkk., wobei man noch den Vorteil hat, daſs man keinen die Rk. modifizierenden Fremdkörper einführt. Beim Rosten des Fe indessen ist auch photographisch kein H_2O_2 nachzuweisen. KCl, das die Oxydation des Fe beschleunigt u. für sich die Stabilität des H_2O_2 erhöht, zerstört in Anwesenheit von

Rost das H_2O_2 rapide. Wahrscheinlich beruht der Zerfall der Hypochlorite bei Ggw. von KCl + Eisenoxyd auf einem analogen Vorgang.

Die von GRAETZ hervorgehobene Parallelität zwischen der Wrkg. von Becquerelstrahlen u. von H_2O_2 ist nicht sehr weitgehend. Das Aktivwerden mancher organischer Körper in Ggw. der „Strahlungen" beruht wahrscheinlicher auf einer B. von H_2O_2. In Gelatine diffundiert H_2O_2 etwa so schnell wie ein Salz in W.

Die Vff. bringen H_2O_2-Lsg. und photographische Platten in zwei Kästen, die von dem gleichen Luftstrom durchstrichen werden. Im einen liegt die Platte direkt über der Lsg., im anderen liegt ein Blech dazwischen, das fast den ganzen Querschnitt ausfüllt. Während nach GRAETZ' Strahlungstheorie im zweiten Fall keine Schwärzung auftreten dürfte, weil kein geradliniger Weg von der Lsg. zur Platte führt, ist die Schwärzung tatsächlich in beiden Kästen die gleiche. Die Gelatine hat ein aufserordentlich grofses Absorptionsvermögen für H_2O_2-Dampf.

Läfst man Dämpfe von H_2O + H_2O_2 auf eine im Dunkeln gehaltene Se-Zelle einwirken, so sinkt der Widerstand, weil die Dämpfe die Oberfläche des Se modifizieren. Die Wrkg. des H_2O_2 auf die photographische Platte steigt durch Zusätze, die das H_2O_2 stabiler machen (wie H_2SO_4). Bei Strahlung würde man das Gegenteil erwarten. Hingegen mufs der Dampfdruck der sehr schwachen S. H_2O_2 durch Zusatz von starken SS. steigen. Häufig kann man die photographische Platte durch KJ-Stärkepapier ersetzen.

Ob die Dämpfe aus H_2O_2 bestehen oder aus einer Sauerstoffmodifikation, die leicht wieder H_2O_2 gibt, ist nicht entschieden. (Sep.-Abdruck der Sektion I des Kongresses f. Chemie u. Pharmazie in Lüttich. 20 S. 1906. [Juli 1905°.] Brüssel. Lab. des Inst. SOLVAY.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Matthies, *Über die Dampfdrucke des Schwefels.* Messungen der Dampfdrucke des S bei tiefen Temperaturen liegen noch nicht vor. Vf. arbeitet dynamisch. Der zu einem gemessenen Druck gehörige Kp. wird thermoelektrisch gemessen. Das Thermoelement wird bei Zimmertemperatur, 100° und dem Kp. des Schwefels (444,53° bei 760 mm) geeicht. Beträgt der Druck mehr als 4 mm, so ist die Siedetemperatur von der Stärke der Heizung unabhängig. Die Drucksahlen von REGNAULT dürften ein wenig zu niedrig sein. Vf. findet:

1,35 mm	Kp. 210,2°	20,5 mm	Kp. 265,0°
3,20 „	„ 222,4°	53,5 „	„ 306,5°
5,54 „	„ 234,4°	133,0 „	„ 352,5°
8,45 „	„ 241,8°	250,1 „	„ 379,4°

(Physikalische Ztschr. **7**. 395—97. 1/7. [März.] Erlangen. Physikalisches Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis der Flufssäure. III. Teil.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **18**. 813—15; C. **1905**. II. 20; Z. f. anorg. Ch. **44**. 408; C. **1905**. I. 1298; Z. f. anorg. Ch. **44**. 305; C. **1905**. I. 1208.) Die abweichenden Angaben der Literatur über die Siedeverhältnisse der Flufssäure veranlafsten den Vf. zu einer Unters. derselben. Die fraktionierte Dest. zeigt, dafs verd. HF zuerst Fraktionen liefert, die schwächer sind als die Ausgangslösung, und dann solche, die stärker sind als die Ausgangslösung; bei konz. besteht das umgekehrte Verhältnis gerade so wie bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Ebenso gelang es auch, durch mehrmaliges Destillieren zu einer S. konstanter Zus. u. von konstantem Kp. zu kommen. Bei 750 mm und 111° wurde auf diese Weise HF von 43,2% hergestellt, D^{18}. 1,138. Eine Zusammenstellung derselben Werte für die übrigen Halogenwasserstoffsäuren zeigt, dafs die wss. HF ebenso wie das Gas eine besondere Stellung ein-

nimmt. HF als wss. Lsg. sollte danach zwischen HCl und HBr gestellt werden. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 297—300. 31/5. [27/3.] Leipzig. Lab. f. ang. Chem. d. Univ.)
MEUSSER.

Lawrence J. Henderson, *Notiz über das Gleichgewicht in Phosphatlösungen.* Vf. findet in Übereinstimmung mit FOLIN (Amer. Journ. of Physiology **9**. 265; C. **1903**. II. 916) und entgegen der Angabe von FRIEDENTHAL (Zeitschr. f. allgem. Physiologie **4**. 56), daſs Lsgg. sowohl von Monokalium- als von Mononatriumphosphat gegen Methylorange absolut neutral sind. Das Verhalten des Urins gegen Methylorange beweist also die Ggw. von Dinatriumphosphat und ähnlicher Salze nicht, sondern nur, daſs die Phosphate im Urin kaum den Säuregrad erreichen, der bei alleiniger Anwesenheit einbasischer Salze der Phosphorsäure charakteristisch ist. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 188—89. 1/5. HARVARD med. School. Lab. of Biolog. Chemistry.) RONA.

P. Chrétien, *Über die Reduktion des Antimonselenids.* Erhitzt man 1 g Antimonselenid eine Stunde im H-Strom auf Rotglut, so wird die anfangs lebhafte H_2Se-Entw. sehr langsam; über dem Schiffchen befinden sich in geringer Menge metallisch glänzende Nadeln des *salzbildenden Selenids* Sb_2Se_4 oder $Sb_2Se_3 \cdot SbSe$, während der Inhalt des Schiffchens, eine M. von metallischem Aussehen, aus dem *Subselenid*, Sb_4Se_5 oder $Sb_2Se_3 \cdot 2SbSe$, besteht. Dieses Subselenid verflüchtigt sich in einem indifferenten Gasstrom völlig und ohne Zers. bei 850° und wird bei Rotglut durch H sehr langsam weiter reduziert. Die Schmelzkurve der Antimon-Selen-Gemische zeigt deutlich die Existenz von 3 neuen Antimonselenverbb. an, nämlich die eines *Monoselenids*, SbSe, eines Subselenids, Sb_4Se_5, und eines salzbildenden Selenids, Sb_2Se_4. Der F. des *Antimons* wurde zu 628° gefunden. Zur Darst. des Monoselenids muſs man das Triselenid sehr lange Zeit reduzieren; das SbSe selbst wird durch H mit auſserordentlich geringer Geschwindigkeit weiter reduziert. Während einer Stunde verliert 1 g des Monoselenids im H-Strom bei Rotglut 0,3 %, 1 g des Triselenids 8,3 %, 1 g des Subselenids 1,3 %; die Reduktionsgeschwindigkeiten der 3 Selenide, Sb_2Se_3, Sb_4Se_5 und SbSe stehen im Verhältnis von 28 : 4, 3 : 1. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1339—41. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

André Broca u. **S. Turchini**, *Widerstand von Elektrolyten gegen Wechselströme von hoher Frequenz.* Wie die Vff. gezeigt haben (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1238; C. **1905**. II. 21) bestehen zwischen der KELVINschen Berechnung des Widerstandes von Metallcylindern u. der Erfahrung systematische Differenzen; sie dehnen nunmehr ihre Verss. auf Elektrolyte aus und bestimmen den Widerstand von Cylindern von 6 cm Durchmesser u. 10 cm Länge. Zur Verwendung kamen Lsgg. von H_2SO_4 und $CuSO_4$ mit Platinelektroden; der Widerstand wurde durch die Erwärmung der Fl. beim Stromdurchgang bestimmt. In sehr verd. Lsgg. ist der Widerstand unabhängig von der Wechselzahl; bei genügender Leitfähigkeit tritt jedoch durch die rasch wechselnden Ströme eine geringere Erwärmung ein, als durch die langsamen. Die Theorie hätte das entgegengesetzte Resultat erwarten lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1187—89. [28/5.*].) SACKUR.

R. Abegg u. **W. Maitland**, *Über die Thalliumjodide, ihre Existensbedingungen und ihre Wertigkeit.* I. Vermöge der Kenntnisse über die Oxydationstendenz $Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl^{\cdots}$ und $J_2 \longrightarrow J'$ war die Möglichkeit gegeben, die Konzentrationsverhältnisse $Tl^{\cdots} : Tl^{\cdot}$ und $J_2 : J'$ durch Potentialmessungen kennen zu lernen. Die aktive M. des J_2 konnte durch Verteilungsverss. mit CCl_4 oder CS_2, die in Lsg. vorhandene Menge Tl durch Analyse erhalten werden. Jodierungsverss. nach STRÖMHOLM und HAMBURGER führten zu zwei Verbindungsstufen: 1. Tl_6J_8 und

2. TlJ_3. Die Umwandlung $TlJ \longrightarrow Tl_2J_3$ verlangt 0,0056, die Umwandlung $Tl_2J_3 \longrightarrow TlJ_3$ 0,242 Sättigung (J_2). Beide Verbb. sind bekannt, schwarz, TlJ_3 in Ä. swl. Über das experimentelle Vorgehen vergl. das Original.

II. Die Verb. Tl_2J_3 kann als aus den Komponenten $5TlJ + TlJ_3$ bestehend aufgefaßt werden. TlJ_3 ist nach den Verss. als ein Fall anorganischer Tautomerie aufzufassen, der sich in der Bindung zweier J-Atome ausprägt, indem diese entweder (Tl^{I}-Polyjodid) an das dritte J-Atom, oder (Tl^{III}-Jodid) an das Tl-Atom gebunden sind. Zur Aufklärung der Gleichgewichtszustände dienten Schüttelverss. mit J—KJ-Lsgg. Die Messung des J_2 geschah durch Verteilungsverss. Die Kenntnis der J'-Konzentration vermittelte das Oxydationspotential, gemessen bei 25° mit platinierten Pt-Spitzen. Die Titration des J in der Lsg. bestätigte die mit den Potentialmessungen ermittelten Werte. Ein weitere Prüfung der gemachten Annahmen gewährte die Massenwirkungsbeziehung: $\frac{(J_2)\cdot J'}{(J_1')} = kj =$ $(0{,}77 - 1{,}4)\cdot 10^{-8}$. Aus dem Oxydationspotential folgt, daß die Konzentration von Tl''' ungeheuer viel kleiner als die von Tl' ist. Dagegen ist jener sicher in erheblicher Konzentration, aber komplex vorhanden. Mit der Kenntnis des Löslichkeitsprod. $(Tl')\cdot(J')$ und dem Konzentrationsverhältnis $Tl' : Tl'''$ kann man die absol. Konzentrationen des TlJ_3 wenigstens für die Lsgg. ermitteln, die Tl als Bodenkörper haben. Für diese kann man auch die Beständigkeitskonstante („Ionenkonstante") ki des Tl^{III}-Jodidkomplexes ermitteln ($1{,}880 - 2{,}044\cdot 10^{-20}$). Aus der Beziehung: $\frac{TlJ_4'}{(J')} = kn$ (TlJ_3) ist kn, die Beständigkeitskonstante des Komplexes in Bezug auf seinen Zerfall in Neutralteil und Einzelion „Neutralkonstante", abzuleiten. Es ergibt sich, daß die Lsgg. über dem Bodenkörper TlJ, Tl_2J_3 = 0,03-fach molar an TlJ_3 sind. Aus der Beziehung: $(TlJ) = \text{konst.} \frac{(TlJ_3)}{(J_2)}$ läßt sich die aktive M. des TlJ ermitteln. Diese variiert in allen Lsgg. nur wenig. Der kleinste Wert entspricht der Sättigung ca. 0,22. Das mit Hilfe der Beziehung: $\frac{(J_2)\cdot(J')}{(J_2')} = kj$ ermittelte Löslichkeitsprod. $(Tl')(J_2')$, dessen Mittelwert $1{,}85\cdot 10^{-8}$ ist, liegt dem Löslichkeitsprod. $5{,}8\cdot 10^{-8}$ des TlJ sehr nahe.

III. Es ergab sich, daß in Lsgg. von TlJ-, J_2- und J-Ionen die Ionen J', J_2', Tl', Tl''', Tl_4', die Mol. TlJ, TlJ_3, J_2, die Bodenkörper TlJ, Tl_2J_3, TlJ_3, J entstehen können. Das analytisch nachweisbare Tl ist als TlJ_4' im wesentlichen vorhanden. Das Oxydationspotential stellt ein Simultangleichgewicht der beiden Rkk. $Tl''' \longrightarrow Tl'$ und $J' \longrightarrow J_2$ dar, und daraus sind die Konzentrationsverhältnisse $(Tl''') : (Tl')$ und $(J_2) : (J')$ berechenbar. Über die experimentellen Methoden vergl. das Original, und ebenso über den gegenseitigen Zusammenhang der in der Tabelle zusammengestellten Werte, der sich an jener Stelle aus den in logarithmischer Form aufgestellten Formeln ergibt. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 341—55. 31/5. [30/3.] Breslau. Abt. f. phys. und anorg. Chemie d. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

de Forcrand, *Über die Schreibweise des Wortes „Caesium"*. Vf. legt die Gründe dar, die ihn veranlaßt haben, für Cs endgültig die Schreibweise Caesium, anstatt Césium oder Coesium zu wählen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1318—19. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Untersuchungen über Rubidium, Cäsium und Lithium*. Vf. bestimmt sorgfältig die Lösungswärme von Rb·OH, Cs·OH u. Li·OH und ihre Hydrate. Frühere Bestst. sind unzuverlässig, besonders weil die Temperaturen, bei welcher die Verss. angestellt wurden, meist nicht angegeben sind. Der Temperaturkoeffizient

beträgt etwa 0,05 Kal. pro Grad. Es ergab sich bei 15° die Lösungswärme von $Rb \cdot OH = +14{,}264$ Kal., des $Rb \cdot OH \cdot H_2O = +3{,}702$; höhere, instabile Hydrate können nur im Winter untersucht werden. Die Lösungswärme des anhydrischen CsOH ist +16,423 Kal., des Monohydrats +4,317. Für Li·OH wurde bei 24° 4,477 Kal. (Auflösung in 2 l W.), für $LiOH \cdot H_2O$ bei 18° +0,720 Kal. gefunden. Halbhydrate scheinen nicht zu existieren, weil die bei ihrer Lsg. entwickelte Wärme sich aus der Lösungswärme des Anhydrids und des Monohydrats berechnen läßt. Der Vergleich mit den Lösungswärmen der benachbarten Metalle soll später durchgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1252—55. [5/6.*].) SACKUR.

L. **Doermer**, *Beobachtungen über die Struktur des elektrolytischen Calciums.* Das stangenförmige Ca-Metall der elektrochemischen Werke Bitterfeld enthält zwei Bestandteile, die sich der Form u. dem chemischen Verhalten nach unterscheiden. Auf einer frischen Bruchstelle erkennt man kleine, eisblumenartige Verästelungen, die bald dunkler werden u. sich von der Grundmasse abheben, also von der Luftfeuchtigkeit leichter als die Grundmasse angegriffen werden. Gegen HCl in absol. A. sind die Verästelungen widerstandsfähiger. Die Grundmasse zeigt nach solcher Behandlung eine Parallellamellierung auf, die für eutektische Gemische charakteristisch ist. Ca-Stückchen, die in einem Tiegel ohne äußere Wärmezufuhr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 213; C. **1906**. I. 733) umgeschmolzen wurden, haben auf der Bruchfläche die Wachstumsformen nicht mehr. Die Beimengungen von NH_3 und Carbid, C, Si rufen jedenfalls die Struktur und Eigenschaftsveränderungen hervor. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 362—64. 31/5. [14/4.] Hamburg. Lab. d. Oberrealschule u. d. Holstentore.) MEUSSER.

R. **von Foregger** u. **Herbert Philipp**, *Erdalkalien und deren Peroxyde.* (Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **25**. 298; C. **1906**. I. 1598.) Die Vff. teilen berichtigend mit, daß die in der angezogenen früheren Arbeit für D. angegebenen Zahlen als „Dichte" gelesen werden sollen. Sie verstehen unter der „Dichte" eines Pulvers das Volumen eines unzusammengepreßten Stoffes, der Lufträume einschließt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 461. 31/5. [16/4.].) MEUSSER.

A. **Duboin**, *Über die Jodmerkurate des Magnesiums und Mangans.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1015; **142**. 395. 573. 887; C. **1906**. I. 326. 903. 1223. 1526.) Eine in der früher angegebenen Weise durch abwechselndes Sättigen einer kleinen Menge W. mit HgJ_2 u. MgJ_2 bereitete Lsg. besitzt bei 17,8° die D. 2,92 u. die Zus. $MgJ_2 \cdot 1{,}29\,HgJ_2 \cdot 11{,}06\,H_2O$. Bei freiwilligem Verdunsten an trockner Luft scheidet diese Lsg. Kristalle von der Formel $MgJ_2 \cdot 2\,HgJ_2 \cdot 7\,H_2O$ u. der D°. 3,8 ab. Die Mutterlauge dieser Kristalle erstarrt späterhin; erwärmt man sie auf dem Wasserbade mit einer geringen Menge W., so bilden sich sehr zerfließliche Oktaeder von der Zus. $MgJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 9\,H_2O$ u. der D. ca. 2,9. — Die gesättigte Manganquecksilberjodidlsg. besitzt bei 17° die D. 2,98 u. die Zus. $HgJ_2 \cdot 1{,}40\,MnJ_2 \cdot 10{,}22\,H_2O$. Beim Verdunsten über H_2SO_4 liefert diese Lsg. ein Salz von der D. 3,8 u. der Zus. $3\,MnJ_2 \cdot 5\,HgJ_2 \cdot 20\,H_2O$. Gegen W. u. Lösungsmittel sind diese Jodmerkurate ebenso wie die Calciumjodmerkurate sehr empfindlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1338—39. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. **Urbain**, *Untersuchungen über die seltenen Erden.* (Forts. von Journal de Chimie Physique **4**. 31; C. **1906**. I. 1481.) Gemeinsam mit H. **Lacombe** wird der Isomorphismus der seltenen Erden mit dem Bi, der theoretische Wert dieser Isomorphie u. die erfolgreiche Anwendung des Bi als Trennungselement in der Reihe der seltenen Erden ausführlicher besprochen. (Journal de Chimie Physique **4**. 105—39. 30/5. 1906. [Nov. 1905.] Paris. Lab. für phys. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

A. Werner und **A. Gubser**, *Über die Hydrate des Chromchlorids. IV. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 329; C. **1906**. I. 814). Es wurde beabsichtigt, Kenntnis über die Natur eines von GODEFROY dargestellten Dekahydrats, $CrCl_3 + 10H_2O$, zu gewinnen. Dieses Salz bildet große, grüne, nadelförmige Kristalle. Aus Leitfähigkeitsmessungen und Titrationen wie beim Hexahydrat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579; C. **1901**. II. 168) ergab sich, daß sich 2 Cl in direkter Bindung zum Cr und 1 Cl in indirekter befinden. Das Dekahydrat bildet sich daher aus dem Hexahydrat ohne Änderung der Funktionen seiner Cl-Atome. Die Hydrate $CrCl_3 + 4H_2O$, $CrCl_3 + 6H_2O$, $CrCl_3 + 10H_2O$ müssen deshalb bezüglich ihres Kernes als identisch angesehen werden. Im Hydrat mit 6 Mol. W. müssen 2 Mol. W. in einer innigeren Beziehung zum Komplex $\left(Cr\begin{smallmatrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right)$ sich befinden, weil sie gleichmäßig im Chlorid, Diammintetranitrokobaltiat u. Chromisulfat wiederkehren. In Analogie mit einem CsCl-Salz, das durch Ersatz zweier W. entstanden ist, wird das Hexahydrat folgendermaßen zu formulieren sein: $\left[\begin{smallmatrix}OH_2\cdot Cl\\OH_2\cdot Cl\end{smallmatrix}Cr(OH_2)_4\right]Cl$. Das grüne Dekahydrat verhält sich wie ein Hexahydrat, an das sich 4 W. angelagert haben. Es geht nämlich durch Verlust von 4 Mol. W. in das grüne Hexahydrat über, und 2 seiner 10 W. können durch Metallchloridmoleküle ersetzt werden. So läßt sich ein Chlorrubidiumsalz darstellen, bei den von 5 Cl 2 nicht fällbar sind. Daß in dem Dekahydrat die 4 überschüssigen Mol. W. zum komplexen Cr-Radikal gehören, folgt daraus, daß noch ein Cr-Hexachlorostibanat existiert der Formel $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl_2\\(OH_2)_{10}\end{smallmatrix}\right][SbCl_6]$. Daß die 4 W. jedoch nicht mit Cr unmittelbar verbunden sein können, ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, ohne Funktionswechsel aus dem Molekül austreten zu können. Die 4 W. sind daher jedenfalls als Doppelwassermolekül gebunden, also nach folgendem Schema:

$$\left[\begin{smallmatrix}OH_2\cdot Cl\\OH_2\cdot Cl\end{smallmatrix}Cr(OH_2\cdot OH_2)_4\right]Cl \text{ und: } \left[\begin{smallmatrix}OH_2\cdot Cl\\OH_2\cdot Cl\end{smallmatrix}:Cr(OH_2\cdot OH_2)_4\right]SbCl_6.$$

Vgl. die Tabelle über die Beziehungen der Hydrate des Chromchlorids u. seiner Doppelsalze im Original.

Grünes Dekahydrat des Chromchlorids, $CrCl_3 + 10H_2O$, entsteht am bequemsten aus 2 Tln. $CrCl_3 + 6H_2O$, gel. in 1 Teil W. von 30°, filtrieren und abkühlen in Kältemischung. Prismatische, in W., A., Aceton ll. Kristalle. — *Rubidiumchloridsalz*, $CrCl_3 + 3RbCl + 8H_2O$. Prismatische, nicht sehr beständige Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1823—30. 26/5. [3/5.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Über eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde.* Vf. hat schon früher auf hydroxylhaltige Cr-Verbb. hingewiesen, deren Hydroxylgruppen direkt an das Cr-Atom gebunden sind, und die mit SS. durch Anlagerung und nicht durch Substitution Salze geben (vgl. Z. f. anorg. Ch. **31**. 401; C. **1902**. II. 522) gemäß dem Schema: $MeOH + HX = (MeOH_2)X$.

Es wird z. B. die Verb.:

I. $Py_2H_2OCr(OH_2Cl)_3$ + NH_3 = II. $Py_2H_2OCr(OH_2Cl)(OH)_2$ | III. $Py_2H_2OCr(OH_2Cl)_2(OH_2Cl)$ IV. $Py_2H_2OCr(OH_2Cl)Cl_2$

erhalten (Py = Pyridin). Die Hydroxylgruppen haben gemäß den theoretischen Forderungen keinen Ionencharakter. Die Verb. selbst ist unl. in W., zieht kein CO_2 an u. lagert S. nach III. an. Erst durch Erhitzen tritt eigentliche Salzbildung ein

nach Formel IV. Diese verliert durch Py HCl u. bildet $Py_2(H_2O)Cr(OH)Cl_2$. Die Cl haben keinen Ionencharakter, die OH keine echten Hydroxyleigenschaften, lagern HCl in analoger Weise wie oben an und bilden das Ausgangsmaterial zurück. Analoge Verhältnisse trifft man bei den Bromiden der Dipyridinchromreihe u. beim sauren Tetraaquosulfat $\left[CrPy_2(OH_2)_4\right]^{SO_4}_{HSO_4}$. Dieses führte zu der Auffindung des den violettroten Salzen $Py_2(H_2O)Cr(OH_2X)_2$ zu Grunde liegenden, sehr unbeständigen $Py_2(H_2O)Cr(OH)_2$. Bei Einw. von NH_4SCN auf Tetraquochlorid entsteht sofort die Verb. $Py_2(H_2O)Cr(OH_2 \cdot SCN)_2 \cdot OH$, indem von dem primär gebildeten $Py_2(H_2O) \cdot Cr(OH_2SCN)_2$ ein HSCN abgespalten wird. Vgl. hierzu die tabellarische Übersicht über die Beziehungen der einzelnen Verbb. und Verb.-Stufen zueinander. Die Salzbildung bei den eigentlichen Basen verläuft also nach dem Schema:

KOH ⟶ KX, und bei den ψ-Basen (Ley): CrOH ⟶ $CrOH_2X$ ⟶ CrX

in zwei gesonderten Stufen. Die additive Art der Salzbildung hat ihr Analogon bei den Aminen. Den Ammoniumsalzen entsprechen hier die Oxoniumsalze.

Experimenteller Teil (vgl. dazu die oben angezogene Arbeit des Vf.) gemeinschaftlich mit **Osann**. *Dihydroxylodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2 \cdot (OH)_2]Br$, entsteht aus dem Tetraquobromid am reinsten durch NH_3. — *Hydroxylotriaquodipyridinchromrhodanid*, $[CrPy_2(OH_2)_3(OH)](SCN)_2$, aus Tetraquodipyridinchlorid u. NH_4SCN als violettroter Körper, ll. in W. mit graustichiggrüner Farbe. — *Hydroxylotriaquodipyridinchromsulfat*, gemeinschaftlich mit **Tapuach**, wird auch mit NH_3 statt wie früher angegeben mit Py erhalten, indem man nur so viel NH_3 anwendet, daß die Mutterlauge stark rot erscheint. Das Monohydroxylosulfat löst sich in W. wenig mit schwach grüner Farbe, die Lsg. rötet blaues Lakmuspapier schwach. Die Aufschlämmung mit W. liefert zunächst grauviolettes Dihydroxylosulfat und dann nach vorübergehender Auflösung einen Kristallbrei der Trihydroxyloverb. — *Dihydroxylodiaquodipyridinchromsulfat*, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]_2SO_4 + 12—14H_2O$, grauviolettes Salz, im W. mit schmutziggrüner Farbe l.; die Lsg. wird durch Mineralsäuren sofort rot. Wenn sie aber durch längeres Stehen rein grün geworden ist, bleibt die Rotfärbung aus. Über P_2O_5 entsteht ein blaustichiggraues Monohydrat. — *Trihydroxyloaquodipyridinchrom*, in W. unl., weißlichviolette Kriställchen. Durch Einw. von HCl, HBr, H_2SO_4 entstehen die Dihydroxyloverbb. Durch konz. HNO_3 entsteht eine tiefrote Lsg., die beim Eindunsten rote Nadeln des Tetraquodipyridinchromnitrats liefert. Die Trihydroxyloverb. ist sehr unbeständig, verliert über P_2O_5 W. und Py und gibt ein grünes, in konz. HCl mit blaugrüner Farbe l. Pulver. — *Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom*, $[CrPy_2(OH_2)(OH)Cl_2]$. Das grüne, durch Erhitzen des Tetraquodipyridinchromchlorids entstehende Prod. wird mit HCl-haltigem W. verrieben. Dann entsteht eine grüne Lsg. und ein gelbgrünes Pulver von Trichloroaquodipyridinchrom. Zur Lsg. setzt man Py, solange ein Nd. des Dichlorohydroxyloaquodipyridinchroms entsteht. Dieses ist in reinem Zustande fahlgrün, mikrokristallinisch, an der Luft zers., unl. in W., A., Chlf. und Eg., ll. in HCl, HBr, HNO_3. Mit letzteren erhält man die festen Salze. Durch NH_3 entsteht in der wss. Aufschlämmung ein graublaues bis graugrünes Pulver, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, das mit konz. HCl violettrotes Tetraquodipyridinchromchlorid, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$, liefert. Durch zuviel NH_3 entstehen ammoniakhaltige Chromiake. Langsamer kommt durch Eg., am langsamsten durch W. die B. des Dihydroxylochlorids aus Hydroxylodichlorokörpern zu Stande. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1864—79. 26/5. [4/5.] Zürich. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer u. **M. Tapuach**, *Zur Kenntnis der Hydratisomerie bei Chromsalzen.* Im Anschluß an frühere Arbeiten Pfeiffers über isomere Chromsalze (vgl. z. B.

LIEBIGS Ann. **346**. 28; C. **1906**. I. 1729) berichten die Vff. über Darst. und Konstitutionsbest. hydratisomerer Chromverbb. $CrBr_3 + 2Py + 6H_2O$ (Py = Pyridin) und $CrCl_3 + 2Py + 2H_2O$.

1. Die Darst. des ersteren violettroten Salzes hat Vf. schon früher beschrieben u. seine Konstitution angegeben als $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_2 \cdot 2H_2O$ (Z. f. anorg. Ch. **31**. 401; C. **1902**. II. 522). Erhitzt man dieses Salz im geschlossenen Gefäfs auf 80—85°, so entsteht eine grüne M., aus der sich durch konz. HBr grüne Nadeln der gleichen empirischen Zus. isolieren lassen. Während jedoch das violettrote Salz 2 Mol. W. über P_2O_5 abgibt, u. seine 3 Br als Ionen fungieren, verliert das letztere 4 Mol., u. nur ein Br hat Ionfunktion und wird bei Behandlung mit KJ durch J ersetzt. Hiernach ist ihm die folgende Konstitutionsformel zuzuerteilen $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]Br \cdot 4H_2O$. Es liegt also ein typischer Fall von Hydratisomerie vor, analog dem von WERNER u. GUBSER beim graublauen u. grünen Chrombromidhydrat beobachteten $[Cr(OH_2)_6]Br_3$ und $[Cr(OH_2)_4Br_2]Br \cdot 2H_2O$. Verreibt man das grüne Dibromobromid mit etwas W., so entsteht eine grüne Lsg. unter Abscheidung eines grünen Pulvers, das durch Zusatz von S. in Lsg. geht. Das grüne Pulver ist die ψ-Base der Dibromoreihe, entstanden durch Hydrolyse nach $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]Br \longrightarrow [CrPy_2(OH_2)(OH)Br_2] + HBr$. Gibt man zu der durch S. entstandenen Lsg. des Dibromobromids Py, so entsteht wieder eine grüne Fällung, die unter Einw. des Py in das graugrüne, basische Bromid der Tetraquodipyridinreihe und durch HBr wieder in das violettrote *Tetraquodipyridinchrombromid* übergeht.

2. Erhitzt man das violettrote *Tetraquodipyridinchromchlorid*, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$, so färbt es sich allmählich grün u. liefert ein in angesäuertem W. ll. grasgrünes und swl. gelbgrünes Salz derselben empirischen Zus. $CrCl_3 + 2Py + 2H_2O$. Das grasgrüne Salz entspricht genau dem oben beschriebenen grünen Bromid, ist also $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$. Mit Py bildet sich die im Wasser unl. fahlgrüne ψ-Base $[CrPy_2(OH_2)(OH)Cl_2]$, die mit SS. grüne Salze der allgemeinen Formel $[CrPy_2(OH_2)_2 \cdot Cl_2]X$ liefert. Durch NH_3 entsteht aus der ψ-Base graugrünes Dihydroxylochlorid, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, das durch konz. HCl das violettrote $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3$ zurückgibt, so dafs man auf diese Weise einen vollständigen Kreisprozefs herstellen kann. Das grasgrüne Salz ist seiner Konstitution nach dem Chromchloridtetrahydrat nahe verwandt. $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$, z. B. lassen sich beide durch Wasserentziehung aus Trichloriden gewinnen, die je 2 Wassermoleküle mehr enthalten.

$$[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \longrightarrow [CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl,$$
$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3 \longrightarrow [Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl.$$

Es ergibt sich aus diesem und dem obigen Beispiel, dafs die Chromsalzhydrate und die Chromiake derselben Verbindungsklasse angehören.

Das gelbgrüne isomere Chlorid ist in W. swl., ll. in Aceton, Methylalkohol. Es enthält in wss. Lsg. kein Cl-Atom als Ion und hat demnach die Konstitution des *Trichloroaquodipyridinchroms*, $[CrPy_2(OH_2)Cl_3]H_2O$. Das extraradikal gebundene W. ist sehr fest, geht über P_2O_5 nicht fort. Die Rückverwandlung in das violettrote Tetraquochlorid geht nach folgendem Schema vor sich:

$$[CrPy_2(OH_2)Cl_3]H_2O \xrightarrow{Py} [CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl + \text{konz. HCl} \longrightarrow [CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O.$$

Das gelbgrüne Chlorid gehört zu derselben Klasse Anlagerungsprodukte wie $[CrPy_2Cl_3]$ und $[Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3]H_2O$.

Die beiden isomeren Chloride (Diacido- und Triacidosalze) sind Beispiele eines bisher noch nicht beobachteten Isomeriefalles. Es ist gelungen, das zweite in das erstere zu verwandeln.

Experimenteller Teil. *Dibromodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2 \cdot$

$Br_2]Br \cdot 4H_2O$, grüne Tafeln, ll. in absol. A., unl. in Ä. — *Dibromodiaquodipyridinchromnitrat*, $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]NO_3 \cdot 4H_2O$, aus dem ersteren beim Verreiben mit W. und Zusatz von HNO_3 dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle. Unter Umständen erhält man das Nitrat mit 2 Mol. W. weniger. — *Dibromodiaquodipyridinchromjodid*, $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]J \cdot 4H_2O$, aus einer konz., mit HCl hergestellten Lsg. des obigen grünen Salzes auf Zusatz von NH_4J dunkelgrüne Nadeln. Neben P_2O_5 verliert das Salz $4H_2O$. — *Trichloroaquodipyridinchrom*, $[CrPy_2(OH_2)Cl_3] + H_2O$, bildet in Methylalkohol ein Additionsprod. und mit $AgNO_3$ glänzende, grüne, zers. Nadeln. — *Dichlorodiaquodipyridinchromchloridpyridiniumchloriddoppelsalz*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl + ClHPy$. B. z. B. aus dem Dichlorochlorid in wenig HCl-haltigem W. und konz. HCl, so daſs kein Chlorid ausgefällt wird, darauf Zusatz von Py. Doppelsalz in prismatischen Nadeln. — *Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$, aus Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom mit wenig konz. HCl hellgrüne Blättchen, unl. in absol. Ä., l. in absol. A. und Aceton. — *Dichlorodiaquodipyridinchromnitrat*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]NO_3 \cdot 2H_2O$, aus demselben wie das vorige durch konz. HNO_3 grasgrüne M. — *Dichlorodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Br \cdot 3H_2O$, dunkelgrüne, prismatische Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1879—96. 26/5. [4/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

G. Malfitano, *Über die Veränderungen der Flockengröſse im kolloidalen Ferrihydrochlorid.* Eine Lsg. von 3 g Fe_2Cl_6 in 1000 ccm W. enthielt nach dem Erhitzen auf 115—120° einen kolloidalen Stoff, der nicht durch eine Kollodiummembran diffundiert. Seine Zus. ist 1 Cl für 2,3—2,7 g Fe_2. Nach einiger Zeit wird jedoch die Membran durchlässig, und das um so mehr, je reicher das Kolloid an Cl ist. Es scheint, daſs die Kolloidteilchen aus 1, 2, 3 oder 4 Molekeln $Fe_2(OH)_6$ bestehen, die sich an ein $H^{\cdot}$-Ion anlagern. Die kleineren dieser Teilchen [mit 1—2 Molekeln $Fe_2(OH)_6$] vermögen sich in den Poren der Membran festzusetzen und sie dadurch durchlässig zu machen. Dementsprechend verhält sich eine frische Membran elektronegativ gegen die elektrische Endosmose, eine solche, die sich längere Zeit in Eisenchloridlsg. befunden hat, jedoch elektropositiv. Die Durchmesser der Teilchen sind umgekehrt proportional ihrem Gehalt an Cl. Dies soll mit dem Ultramikroskop geprüft werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1277—79. [5/6.*].) SACKUR.

W. Treitschke und **G. Tammann**, *Über das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel.* Für die Verss. wurde analysiertes, reines Flusseisen und käufliches Schwefeleisen in einer N_2-Atmosphäre zusammengeschmolzen und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Das Schwefeleisen wurde ebenfalls analysiert und ein Schliff von demselben hergestellt. Es enthielt in einer Grundmasse von FeS zahlreiche helle Eisenkörner (14,4%) und aufserdem ein eutektisches, aus Schwefeleisen und einem Eisenoxyd bestehendes Strukturelement. Die Konzentrationsangaben wurden entsprechend und in der Annahme, daſs dem Eisenoxyd die Formel Fe_3O_4 zukomme, korrigiert. Für eisenreiche Schmelzen konnte der Gehalt an Oxyd vernachlässigt werden; er wächst jedoch von mittlerer Konzentration an recht erheblich. Vff. haben trotzdem die Verss. vorläufig noch nicht mit sauerstoffreiem Material wiederholt, weil es ihnen an einwandfreien Gefäſsen und Schutzröhren fehlte. Das Porzellan wird vom Schwefeleisen sehr rasch (bei 1600° und 1 mm Wandstärke in weniger als 1 Minute) zerstört; Magnesia saugt das Schwefeleisen kapillar auf. Auch der erhebliche Partialdruck der schwefelreicheren Schmelzen verursachte Fehler; auf die Anbringung von Korrektionen hierfür wurde verzichtet. Zur Unters. der schwefelreichsten Mischungen (bis zu 98,3% FeS) wurde reines Fe-Pulver mit S in einem schwer schmelzbaren Glasrohr auf Rotglut erhitzt und dann im Porzellanrohr umgeschmolzen und analysiert.

Bezüglich des Zustandsdiagramms und seine Erklärung muſs auf das Original verwiesen werden, hier nur so viel: Das Diagramm zeigt eine Reihe kleinerer Unregelmäſsigkeiten, welche wahrscheinlich von den Verunreinigungen, sowie von Unterkühlungen herrühren. Im Original ist deshalb noch ein zweites vereinfachtes Diagramm angegeben. Verbb. zwischen FeS und Fe existieren nicht. Flüssiges Fe und FeS sind nicht in allen Verhältnissen mischbar; jedoch tritt infolge der hohen Viskosität der Schmelze keine deutliche Schichtenbildung ein. F. von FeS mit 1,7% Fe 1234°; für reines FeS wird F. 1300° extrapoliert. Es sind sechs nach ihren Kristallisationswegen verschiedene Gruppen von Schmelzen:

Bei 100—96% Fe scheiden sich Mischkristalle, welche später polymorphe Umwandlungen erleiden, aus. Die Schmelzen von 93—96% Fe scheiden bei 1400°, nachdem sich aus denselben der gesättigte Mischkristall *b* gebildet hat, eine FeS-reichere Sehmelze von der im Diagramm durch C angedeuteten Zus. aus, aus der sich bei weiterer Abkühlung ebenfalls der gesättigte Mischkristall *b* abscheidet, indem sich die Zus. der Schmelze gemäſs einer Linie C E, der Löslichkeitskurve von *b* in FeS, ändert. Nach Erreichung des Punktes E beginnt dann die Ausscheidung eines anderen gesättigten, mit D bezeichneten Mischkristalls von FeS mit 3% Fe, und die Schmelze kristallisiert bei 970° völlig. Die Schmelzen von 20—92% Fe sind bei 1500° zähfl. Emulsionen zweier Fll., etwa von der Viskosität des Glycerins bei 0°. Bei 1400° scheidet die eisenreichere Fl., deren Zus. Punkt B entspricht, den gesättigten Mischkristall b aus, und sie zerfällt in diesen Mischkristall und die FeS-reichere Schmelze C, wobei sich die Temperatur konstant hält, bis die Fl. B verschwunden ist. Dann scheidet sich aus der Lsg. C b aus unter Änderung der Konzentration und allmählichem Sinken der Temperatur bis 970° (Punkt E). In den Schmelzen von 15—20% Fe beginnt die Kristallisation des Mischkristalls b beim Überschreiten der Löslichkeitslinie C E, und dann weiter wie vorher. Aus den Schmelzen von 3—15% Fe scheiden sich zuerst Mischkristalle von FeS aus, deren Zus. sich bei fallender Temperatur bis zu der des gesättigten Mischkristalls D mit 3% Fe ändert, und dann das Eutektikum aus den beiden Mischkristallen b und D. Aus den Schmelzen von 0—3% Fe scheiden sich nur FeS-Mischkristalle aus.

Nachdem diese Schmelzen völlig kristallisiert sind, treten noch weitere Zustandsänderungen auf. Reines Fe hat zwei Umwandlungspunkte; die Vff. fanden 770 und 850°. Die Umwandlungswärme bei 850° ist ca. 3 mal gröſser und wird durch FeS stärker erniedrigt als bei 770°; letztere Temperatur wird durch S nicht merklich beeinfluſst. Von 90% Fe ab findet man infolgedessen nur einen Haltepunkt (bei ca. 800°), bei welchem sich γ-Eisen-Mischkristalle in α-Eisen umwandeln. β- und γ-Eisen bilden keine Mischkristalle; es scheidet sich daher bei der Umwandlung der γ-Eisen-Mischkristalle FeS aus, welches sich in den anfangs noch vorhandenen γ-Mischkristallen zu lösen scheint. Schlieſslich zeigt auch das FeS (bezw. die Mischkristalle desselben) eine Umwandlung bei 128° $\pm$ 5°, welche von einer nicht unerheblichen Energieänderung und Dilatation begleitet ist.

Zum Schluſs leiten die Vff. aus ihren Unterss. die Ursachen für die Verschlechterung des technischen Eisens durch den Schwefelgehalt (Kalt- u. Rotbruch) ab. Enthält Eisen mehr als 2,0% S (= 5% FeS), so befindet sich zwischen den Eisenkörnern, aus denen das Eisenstück besteht, eine wenn auch dünne Schicht FeS, die bei 970° fl. wird (durch Verunreinigungen kann diese Temperatur um 100° und mehr erniedrigt werden); die Eisenkörner haften bei dieser Temperatur nicht mehr zusammen. Bei S-armen Fe-Sorten (0,02—0,2% S) ist die Rotglut die schlimmste Temperatur der Rotbrüchigkeit. Die Ursache derselben ist die Sprödigkeit der γ-Eisen-Mischkristalle, welche bei ca. 850° am gröfsten sein muſs, da die Sprödigkeit eines Kristalls mit zunehmender Temperatur abzunehmen pflegt; β- und reines

γ-Eisen sind viel weniger spröde. Die Umwandlung des FeS ist die Ursache der Kaltbrüchigkeit, da durch die begleitende Dilatation das Gesamtgefüge gelockert ist. Ein besonderer Vers. ergab, daſs die in einer genügend dicken Eisenhülle eingeschlossenen Partikel von FeS bei Zimmertemperatur eine Sprengkraft bis nahe an 3000 Atmosphären ausüben können. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 320—35. 31/5. [1/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

W. H. Bragg, *Die α-Partikeln von Uran und Thorium.* Den ersten Teil der Abhandlung bildet eine mathematische Unters. der Ionisation, die durch eine ebene, durch Metallfolie bedeckte Schicht eines radioaktiven Stoffes erzeugt wird. Von der etwas verwickelten Formel, die durch einige zulässige Annahmen vereinfacht wird, wird bei der experimentellen Unters. Gebrauch gemacht; es läſst sich dann die maximale Dicke der Metallschicht, die die α-Strahlen noch durchdringen können, berechnen. Diese ergab sich für Radium, Thorium und Uranium nahe = 0,0046 cm für ein Metall von der D. = 1, für schwerere entsprechend kleiner; RaC sendet, wie auch schon früher festgestellt (Philos. Mag. [6] **10**. 318; C. **1905**. II. 1013) α-Strahlen von gröſserem Durchdringungsvermögen aus. Ferner lieſs sich berechnen, daſs die Gesamtionisation, die durch Th hervorgerufen wird, etwa 20% derjenigen ist, die eine gleiche Oberfläche Uranium erzeugt, daſs also die U-Atome fünfmal so rasch zerfallen wie die Th-Atome. Die Messungen wurden mit primärem Uranoxyd, U_3O_8, u. mit Thoriumoxyd ausgeführt, das nach dem Verf. von RUTHERFORD-SODDY soweit wie möglich von anderen radioaktiven Stoffen befreit worden war. (Philos. Mag. [6] **11**. 754—68. Juni.) SACKUR.

O. Hahn, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums.* I. Die vorliegende Unters. bezweckt, die α-Strahlung des Radiothoriums genauer zu untersuchen. Zunächst wurden noch einmal die Aktivitäten von Th u. Radiothorium verglichen u. gefunden, daſs die Emanationsfähigkeit des Radiothoriums 150 000 gröſser ist als die der gleichen Gewichtsmenge Th. Ein Vergleich der γ-Strahlung beider Stoffe ergab den Wert 130 000 für dieses Verhältnis. Ob die Aktivität des Radiothoriums sich im Verlaufe von Monaten vermindert, konnte noch nicht sicher nachgewiesen werden. Dann wurde der Wirkungsbereich der α-Strahlen der induzierten Aktivität (von Thorium B) bestimmt. Ein negativ geladener Draht wurde $2^1/_2$ Tage lang der Emanation ausgesetzt und das Scintillieren des Zinksulfidschirms in regulierbarer Entfernung vom Drahte beobachtet. Das Scintillieren verschwand erst in einem Abstand von 8,3 cm in Luft, während die vom Radium C ausgehenden Strahlen schon von 6,8 cm Luft absorbiert werden. Die elektrische Methode von BRAGG u. KLEEMANN (Philos. Mag. [6] **8**. 719; C. **1905**. I. 141) ergab den übereinstimmenden Wert 8,6 cm für den maximalen Wirkungsbereich. Die Form der Ionisierungskurven bewies wider Erwarten, daſs die α-Strahlen des Thoriums B nicht homogen sind, sondern aus zwei verschiedenen Geschwindigkeiten bestehen. Durch ein Zersetzungsprod. des Aktiniums konnte diese Inhomogenität nicht verursacht sein, da sich beim Abklingen stets das Exponentialgesetz bestätigt fand, auf welche Weise auch das Thorium B hergestellt wurde. Es muſs daher neben dem Thorium B ein weiteres Zersetzungsprod., das aus Th B entsteht, vorhanden sein, und nach der RUTHERFORDschen Nomenklatur mit Thorium C zu bezeichnen ist. Die Abklingungsgeschwindigkeit von Thorium C ist wahrscheinlich sehr groſs.

Beim Durchgang durch Materie wird der Wirkungsbereich der α-Strahlen vermindert; er beträgt nach dem Passieren von 0,018 mm Glimmer nur noch 2 cm Luft. Die magnetische und elektrische Abklingung ist für die α-Strahlen des Thoriums B etwa ebenso groſs wie für die des Radiums C. Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist

für beide ungefähr das gleiche, mithin ist der gröfsere Wirkungsbereich durch eine gröfsere Anfangsgeschwindigkeit zu erklären. Die genaue Best. von $\frac{e}{m}$ soll gemeinsam mit Prof. RUTHERFORD ausgeführt werden. (Philos. Mag. [6] **11**. 793—805. Juni. [20/3.] Mc GILL University. Montreal.) SACKUR.

H. M. Dadourian, *Die Radioaktivität des Thoriums.* HAHN hat aus Thorianit kleine Quantitäten eines sehr aktiven Stoffes abgetrennt, den er Radiothorium genannt und als Zersetzungsprod. des Thoriums angesprochen hat (Z. f. physik. Ch. **51**. 717; C. **1905**. I. 1629). Eine sorgfältige Unters. der Beziehungen zwischen der Aktivität von Th-Mineralien u. Verbb. und ihrem Prozentgehalt an Th kann diese Frage der Entscheidung näher bringen. Als Methode der Aktivitätsprüfung diente die Best. der induzierten Aktivität, die ein negativ geladener Körper bei Berührung mit der Emanation annimmt. Zur Unters. gelangte *Thorit*, *Thorianit* und 5 Präparate von *Thoriumnitrat*, die verschiedene Herkunft und verschiedenes Alter besafsen. Die Aktivität pro g ThO_2 wird als spez. Thoriumaktivität bezeichnet. Diese war für Thorit u. Thorianit gleich, für die ersten Präparate von Th-Nitrat jedoch nur halb so grofs. Das ist ohne weiteres einleuchtend, wenn man annimmt, dafs in den Mineralien sich Th u. Radiothorium im radioaktiven Gleichgewicht befinden, und dafs bei der Darst. der Th-Salze aus den Mineralien ein Teil des eingeführten Radiothoriums abgetrennt worden ist.

Zwei neuerdings von BOLTWOOD hergestellte Th-Nitratpräparate aus Monazit und Thorianit ergaben dieselben spez. Aktivitäten wie die Mineralien. Die Abhängigkeit der Aktivität ist nur durch die Abtrennung des Radiothoriums zu erklären. Da die schwächer aktiven Präparate schon einige Jahre alt waren, so ist die Entstehungsgeschwindigkeit des Radiothoriums gering, und die Halbperiode wahrscheinlich länger als 2 Jahre. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 427—32. Juni. SHEFFIELDs Scientific School of Yale Univ. New-Haven. Conn.) SACKUR.

H. N. Mc Coy und **W. H. Ross**, *Beziehung zwischen Radioaktivität und Zusammensetzung von Thoriumverbindungen.* Mc COY hat gezeigt, dafs die Aktivität jeder reinen Uranverb. proportional ihrem Gehalt an U ist (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 291; C. **1905**. I. 1456). Die analoge Unters. wurde für Thorium ausgeführt, gleichzeitig in der Hoffnung, die Beziehungen zwischen Thorium und Radiothorium aufzudecken (cf. auch vorst. Ref.). Die Aktivität eines dünnen Films nimmt innerhalb 5 Min. infolge der Ansammlung von Emanation zu. Es läfst sich jedoch zeigen, dafs diese Zunahme gerade das Defizit von Aktivität kompensiert, welches infolge der Absorption in einem dünnen Film nicht gemessen werden kann. Daher ist die Aktivität einer dünnen Schicht von konstanter Oberfläche ihrem Gewicht proportional. Für dicke Schichten kann die wahre Aktivität nach einem im Ref. nicht wiederzugebenden Verf. berechnet werden. Es ergab sich dann, dafs die Aktivitäten der Mineralien *Orangit*, *Thorit* und *Monazit* — und zwar wurden von dem letzteren 3 Proben verschiedener Herkunft untersucht — genau proportional ihrem Gehalt an ThO_2 sind, wenn man die dem Urangehalt entstammende Aktivität in Abzug bringt. Dieselbe relative Aktivität besafsen die Präparate von ThO_2, die aus den Mineralien bei ihrer Analyse hergestellt werden. Ein aus Th-Nitrat hergestelltes Präparat dagegen war nur halb so stark aktiv. Offenbar wird bei der Analyse der Th-Mineralien das Radiothorium nicht abgetrennt. Doch ist es den Vff. gelungen, nach anderen, später zu beschreibenden Methoden die Aktivität des Th, vermutlich durch Abtrennung von Radiothorium, zu vermindern. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 433—43. Juni. [April.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Die Radioaktivität von Thoriummineralien und -salzen.* Über die Aktivität der Thoriumverbb. finden sich in der Literatur die widersprechendsten Angaben. Einige Autoren haben völlig inaktive Th-Mineralien entdeckt, während andere sämtliche natürlich vorkommende Th-Verbb. gleich stark aktiv gefunden haben. Schliefslich hat HAHN das stark aktive *Radiothorium* als Zersetzungsprod. des gewöhnlichen Th angesprochen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3371; C. **1905**. II. 1487); dann müfste in den natürlichen Mineralien ein Gleichgewichtszustand erreicht sein. Zur Entscheidung dieser Fragen bestimmt Vf. den Bruchteil der α-Strahlenaktivität eines Th-Minerals, der durch Th selbst verursacht wird, und seine Beziehung zu dem Prozentgehalt von Th im Mineral. Zur Verwendung kamen *Thorianit*, *Thorit*, *Orangit* und *Monasit*. Ihr Aktivität wurde nach der Methode von MC COY bestimmt (Philos. Mag. [6] **11**. 176; C. **1906**. I. 437). Die durch Uranium verursachte Aktivität wurde abgezogen; dann erwies sich in allen 4 Mineralien die Aktivität pro Gramm ThO_2 als sehr genau konstant, dagegen differierten die relativen Aktivitäten von Thoriumoxyden verschiedener Herkunft u. Darst. sehr stark; sie waren nach der Darst. aus käuflichen Th-Salzen schwächer, als aus dem Gehalt der Mineralien an Th berechnet werden kann. Offenbar ist bei der Verarbeitung der Mineralien auf Th-Verbb. das Radiothorium zum Teil abgetrennt worden. Die Konstanz der Aktivität der Mineralien kann nur dadurch erklärt werden, dafs das Radiothorium ein Zersetzungsprod. des Thoriums ist. Die Umwandlung des Thoriums in Radiothorium scheint, wie HAHN schon hervorgehoben hat, strahlenlos vor sich zu gehen.

Bei der Aktivitätsprüfung von Th-Verbb. mufs man darauf achten, dafs diese kein Aktinium enthalten. Die Vernachlässigung dieses Umstandes scheint die Resultate von HOFMANN und ZERBAN (Ber. Dtsch chem. Ges. **35**. 531; C. **1902**. I. 624) in Frage zu stellen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 415—26. Juni. [24/2.] New-Haven. Conn.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Die Radioaktivität der Radiumsalze.* Die Beziehung zwischen der α-Strahlenaktivität eines Ra-Salzes, das völlig von der Emanation u. deren Zersetzungsprodd. befreit ist, und der Aktivität eines mit diesen im Gleichgewicht stehenden Präparates ist noch nicht genügend genau untersucht worden. Der Vf. füllt diese Lücke aus. Ein Radium-Barium-Gemisch wurde in W. gelöst u. in einem aliquoten Teile der Gesamtgehalt an Emanation mit dem Elektrometer bestimmt. Diese Messung diente zur Analyse des Ra-Gehalts der Lsg.; es ergab sich, dafs sie $8{,}5 \cdot 10^{-7}$ mg Ra im ccm enthielt. Dann wurden je 10 ccm der Lsg. in offenen Glasschalen zur Trockne eingedampft und die Aktivität des zurückbleibenden, sehr dünnen Films sofort und nach längeren Zeiten wieder gemessen. Nach der letzten Messung wurde das Salz gelöst und der Gesamtgehalt an Emanation, der sich angesammelt hatte, bestimmt. Dieser betrug stets nur etwa 70% desjenigen, der unter der Annahme berechnet wurde, dafs die gesamte, gebildete Emanation vom Salze festgehalten wird; die übrigen 30% waren also entwichen. Daraus kann berechnet werden, dafs das im Gleichgewicht stehende Ra-Salz das 5,64-fache von α-Strahlen aussendet, wie das von aller Emanation etc. befreite. Reines $RaBr_2$ vermag nur 95% der im ganzen gebildeten Emanation festzuhalten.

Der Wirkungsbereich der α-Strahlen des Ra beträgt nach BRAGG u. KLEEMANN (Philos. Mag. [6] **8**. 719; C. **1905**. I. 141) 3,5 cm Luft, die Summen der Wirkungsbereiche von Ra, Emanation RaA und RaC zusammen = 19,62 cm, also ebenfalls das 5,64-fache der ersteren Zahl. Dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dafs die α-Aktivitäten der verschiedenen Stoffe ihrem Wirkungsbereiche proportional sind. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 409—14. Juni. [24/2.*] New-Haven. Conn.) SACKUR.

Binet du Jassonneix, *Über die Reduktion des Thoriumoxyds durch Bor und die Darstellung der zwei Boride ThB_4 u. ThB_6.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 278—80. 5/4. — C. **1905**. II. 744.) DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die magnetischen Eigenschaften der Bor-Mangan-Verbindungen.* (Vgl. Bl. [3] **35**. 102; C. **1906**. I. 995.) Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, dafs von den beiden *Manganboriden*, MnB u. MnB_2, nur das erstere magnetisch ist, und dafs die magnetische Durchdringlichkeit der borhaltigen Manganschmelzen um so gröfser ist, je mehr sie von diesem Borid enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1336—38. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann und **Bernhard Schück**, *Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf einige Kobalt- und Platinverbindungen.* Die Vff. haben sich mit der Einw. des Äthylendiamins(en) auf Kobaltorhodanid u. -bromid u. auf Kaliumplatinrhodanid beschäftigt. WERNER und BRÄUNLICH (Z. f. anorg. Ch. **22**. 123; C. **99**. II. 986) haben durch Einw. verschiedener Mengen KSCN auf Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid zwei Reihen isomerer Rhodanatokobaltiake erhalten, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden und Diisorhodanato- und Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltiake sind. Die Vff. haben die Verbb. der Iso-Reihe dadurch erhalten, dafs sie 10%ig. en-Lsg. auf 1 Mol. einer wss. Kobaltrhodanidlsg. wirken liefsen, bis die Lsg. karminrot geworden war. Aus der Lsg. kristallisierten flache, rubinrote Spiefse, die den von WERNER und BRÄUNLICH erhaltenen glichen. Die Vff. erhielten auch die von beiden Forschern beobachteten schwarzen Kristalle, die sie aber für die stabile Form des Monohydrats und nicht die wasserfreie Form halten. *Tri-en-kobaltirhodanid*, $(Co\ en_3)(SCN)_3$, aus 3 en und 1 Mol. Kobaltorhodanid beim Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft goldgelbe Kristalle mit F. 211°, in W. ll. Das von JÖRGENSEN erhaltene Chlorid $(Co\ en_3)Cl_3 + 3H_2O$ entsteht in ähnlicher Weise aus Kobaltochlorid mit F. 256°. — *Bromid*, $(Co \cdot 3\ en)Br_3 + 2H_2O$, gelbe, in W. ll. Nadeln, F. 271°. — Das nach JÖRGENSEN erhaltene Bromwasseradditionsprod. $\left(Co\overset{Br_2}{en_2}\right)Br \cdot HBr + H_2O$ geht beim Stehen an der Luft oder beim Erhitzen über in zeisiggrünes Praseobromid, $\left(Co\overset{Br_2}{en_2}\right)Br$. Dessen Lsg. gab mit KSCN einen grünen Nd. von Dibromodiäthylendiaminkobaltirhodanid der Zus. $\left(Co<\overset{Br_2}{en_2}\right)SCN + H_2O$. Dieses wird beim Kochen mit W. leicht in ein Aquo-Salz verwandelt. — Kaliumplatinrhodanid und 2 Mol. en gaben einen hellgelben, in W. unl. Nd. mit F. 141° der Formel $\left(Pt\overset{SCN_2}{en_2}\right)(SCN)_2$. — Kaliumplatinrhodanür ergab unter gleichen Umständen einen orangegelben Nd., der beim Trocknen citronengelb wurde und in W. und verd. SS. unl. ist, er hat die Zus. $(Pt \cdot 2\ en)(SCN)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1896—1901. 26/5. [9/5.] Berlin N. Chem. Inst. Chausseestr. 2c.) MEUSSER.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Siliciumchlorid auf Nickel.* In der früher für das Fe u. Co angegebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 828; **142**. 635; C. **1906**. I. 123. 1322) hat Vf. nunmehr das Siliciumchlorid auch auf Nickel einwirken lassen und dabei 2 Grenzen der Siliciumaufnahmefähigkeit beobachtet. Die erste war nach dreimaliger Einw. des $SiCl_4$ erreicht und entsprach einem *Nickelsilicium* von der Zus. Ni_4Si, ziemlich brüchige, innen kristallinische, nicht magnetische M. vom Aussehen des geschmolzenen Ni. Die B. dieses Körpers dürfte sich gemäfs der Gleichung: $SiCl_4 + 6Ni = Ni_4Si + 2NiCl_2$ vollzogen haben. Die weitere Einw. von $SiCl_4$ auf dieses Nickelsilicium führte zu der bereits bekannten *Verb.*

Ni_2Si. Es ist möglich, daſs bei noch höheren Temperaturen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen noch siliciumreichere Verbb. gebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1270—71. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

M. Dukelski, *Über eine neue Art der Entstehung von Quecksilberoxychloriden.* Vf. hat durch Einw. von wss. Boraxlsgg. auf eine konz. Lsg. von $HgCl_2$ einen Nd. kleiner, tiefbrauner Nadeln, und auf eine verd. Lsg. bei ca. 40° oder beim Kochen einen Nd. von goldenen Schüppchen erhalten, die beide ll. in SS., unl. in A. sind, von KOH in HgO verwandelt werden und die Zus. $4HgOHgCl_2$ haben. SCHOCH (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 319; C. **1903**. I. 1172) hat z. B. über Hg-Oxychlorid berichtet, doch hat Vf. nicht feststellen können, ob seine Verbb. mit denen dieses Autors identisch sind. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 336—37. 31/5. [5/3.] Leiden. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Henri Moissan, *Über die Destillation des Kupfers.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 261—65. 5/4. — C. **1906**. I. 125.) DÜSTERBEHN.

V. Auger, *Zersetzung des Kupfersulfats durch Methylalkohol.* Im Gegensatz zu den Angaben anderer Forscher hat Vf. gefunden, daſs sowohl wasserfreies, wie kristallwasserhaltiges Kupfersulfat in der Kälte, wie in der Wärme durch Methylalkohol zers. wird. Wasserhaltiges Kupfersulfat ist bei 0° in CH_3OH zu 11,5 % l.; die klare Lsg. scheidet im Laufe einiger Tage ein Gemisch von harten Kristallen und feinen grünen Nadeln ab. Letztere entstehen in guter Ausbeute und reiner Form, wenn man eine Lsg. von 12,5 g kristallwasserhaltigem Kupfersulfat in 1000 ccm CH_3OH einen Tag lang zum Sieden erhitzt, oder wenn man wasserfreies Kupfersulfat eine Woche lang mit CH_3OH behandelt und denselben so oft erneuert, bis sich keine blaue Lsg. mehr bildet. Diese grünen Nadeln besitzen die Zus. $3CuSO_4 \cdot CuO \cdot 4CH_3OH$; sie sind im Vakuum über H_2SO_4 völlig beständig, zers. sich leicht bei 110°, verlieren an feuchter Luft ihren Methylalkohol unter Zers. und werden von W. teilweise unter B. eines unl., grünen, noch stärker basischen Salzes gel. — DE FORCRAND beschreibt ein Salz von der Zus. $CuSO_4 \cdot CH_3OH$, welches er durch Schütteln von wasserfreiem $CuSO_4$ mit Holzgeist erhalten haben will. Tatsächlich bildet wasserfreies $CuSO_4$, wenn es mit einer geringen Menge Methylalkohol in Berührung gebracht wird, das Salz $CuSO_4 \cdot CH_3OH$ zusammen mit einer Spur des grünen, basischen Salzes.

Das $CuSO_4$ wird also durch Methylalkohol in weit stärkerem Maſse zers., als durch sd. W. — Beim Kobalt- und Nickelsulfat ist die Zers. durch Methylalkohol nur eine geringe, beim Zinksulfat tritt dagegen eine reichliche B. von basischem Salz ein. Äthylalkohol bildet ebenfalls ein basisches Salz, jedoch in weit geringerem Maſse, als Holzgeist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1272—74. [5/6.*].) DÜSTERB.

J. Sand und **O. Burger**, *Reduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung.* (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3384; C. **1905**. II. 1580.) Bei erneuter, eingehender Unters. der elektrolytischen Reduktion von in der Überschrift bezeichneten Lsgg. an glattem Platin wurden aus den mit *Pyridin* versetzten, reduzierten Lsgg. neben Verbb. mit sicher fünfwertigem Mo auch solche isoliert, in denen vierwertiges Mo angenommen werden muſs. Die indirekten Bestätigungen dieser Annahme sind im Original enthalten. Dieser Befund steht wohl nur in scheinbarem Widerspruch zu den Ergebnissen von CHILESOTTI (Z. f. Elektroch. **12**. 146. 173. 197; C. **1906**. I. 1084. 1145. 1225), wenn man nämlich berücksichtigt, daſs die von den Vff. dargestellten *Rhodanide des vierwertigen Mo* das Metall in sehr fester komplexer Bindung enthalten; es ist deshalb die Konzentration der freien, vierwertigen Mo-Ionen in den reduzierten Lsgg. stets sehr klein.

1. Verbindungen mit vierwertigem Mo. Reduziert man eine Lsg. von Ammoniummolybdat und Ammoniumrhodanid in verd. HCl an einer Platinkathode, schüttelt mit Ä. aus, versetzt die äth. Lsg. mit Pyridin und kocht mit wenig A. aus, so geht das Pyridiniumsalz einer komplexen *Rhodanatosäure* des vierwertigen Mo in Lsg.; auf Zusatz von Ä. scheidet sich die *Säure* $[Mo^{IV}(SCN)_3Py_4]H_2$ aus; sie entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion des gewöhnlichen Ammoniummolybdats an einem glatten Platinblech und Versetzen des äth. Auszuges mit Pyridin. — Schwerer, gelber, kristallinischer Nd., fast farblos l. in wss. NH_3, l. in wss. NaOH unter Pyridinabspaltung; wird durch CO_2 aus der Lsg. in KOH ebenfalls unter Pyridinabspaltung gefällt; sll. in Aceton und Methylalkohol, fast unl. in Ä., wl. in W.; verwandelt sich unter A. sofort in ein klares, gelbes Öl, das in h. A. l. ist, verliert beim Umfällen aus der Lsg. in NaOH oder NH_3 durch Mineralsäuren an Pyridin; die ammoniakalische Lsg. gibt mit ammoniakalischen Zn-, Ni- und Cuprisalzlsgg. pyridinfreie, kristallinische Fällungen (s. u.). — $[Mo(SCN)_3Py_4]Ag_2$; aus der S., gel. in Methylalkohol und Pyridin bei Zusatz von methylalkoholischer $AgNO_3$-Lsg.; gelb, sehr beständig. — Pyridinsalz, $[Mo^{IV}(SCN)_3Py_4](PyH)_2$; ist identisch mit dem a. a. O beschriebenen *Molybdänpyridinhexarhodanid*; entsteht beim Verdunsten einer mit Pyridin versetzten methylalkoh. Lsg. der S.; schwefelgelbe, prismatische Kristalle, F. 115°. — *Verb.* $Mo^{IV}(SCN)_3Py_4\overset{H}{\underset{HPy}{}} + 2HCl$; aus der gelben S., gel. in wenig Aceton, und trocknem HCl; bernsteingelbe, glänzende Kristalle (aus A. + rauchender HCl), F. 141°. — *Verb.* $[Mo^{IV}(SCN)_3(NH_3)_4]Ni$; B. s. oben; wl., kristallinischer, grüngelber Nd. — *Verb.* $[Mo^{IV}(SCN)_3(NH_3)_4]Zn$; gelbe, glänzende Nadeln (aus h., konz. NH_3).

2. Verbindungen mit fünfwertigem Mo. *Verb.* $Mo^{V}(OH)_2(SCN)_3Py_2$; ist die früher als *Molybdändipyridintetrarhodanid* beschriebene Verb.; sie bleibt bei der Darst. der gelben S. mit vierwertigem Mo nach dem Versetzen der äth. Lsg. mit Pyridin und Auskochen des Öles mit A. im Rückstand. — Braune, diamantglänzende, federförmige Kristalle, F. 182°, gibt mit Mineralsäuren schwarzgrüne, kristallisierende Verbb.; gibt beim Überschichten mit Aceton und Durchleiten von trockner HCl die *Verb.* $Mo^{V}OCl_2(PyHCl)_2$; kouvertförmige, grüne Kristalle, die wss. Lsg. ist beträchtlich hydrolysiert und gibt mit Ammoniumrhodanid die Verb. $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$ zurück; die früher angegebene *Formel* $Mo(PyH)_3Cl_{10}$ ist zu streichen. — Die Cl-Verb. gibt mit Sprit die Verb. $Mo(OH)_2Cl_2Py$; hellkupferrote Kristalle. — *Verb.* $Mo(OH)\overset{SO_4}{\underset{2}{}}(SCN)_3Py_2$; aus der Verb. $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$ und 20%ig. H_2SO_4; glänzende, schwarzgrüne Kristalle, l. in viel W. unter Abspaltung der H_2SO_4 und unter Rückbildung der braunen Lsg. von $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$. — *Verbindung* $Mo(OH)Cl(SCN)_3Py_2$; entsteht in gleicher Weise mit 20%ig. HCl; schwarze, leicht ölig werdende Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1761—70. 12/5. [27/4.] Münehen. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) BLOCH.

J. Sand u. O. Burger, *Oxydation von Chromosalzen.* Bei Einw. von NO oder O auf ammoniakalische Lsgg. von Kobaltosalzen bilden sich als Vorstufen zu den schliefslich resultierenden Kobaltikomplexen Kobaltoverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2083; C. **1903**. II. 340; LIEBIGs Ann. **329**. 135. 194; C. **1903**. II. 1417), die durch reine Umlagerung (Nitrosopentamminkobaltsalze) oder kompliziertere Selbstzersetzung (Oxykobaltiaksalze) in beständige Amminsalze mit dreiwertigem Metallatom übergehen. Bei der Oxydation von Chromosalzen gelang es nicht, ähnliche intermediäre Molekülanlagerungen festzuhalten, es konnten nur die unten beschriebenen echten Valenzverbb. der Chromireihe isoliert werden.

I. Stickoxyd und Chromorhodanid. (Vgl. KOHLSCHÜTTER, Ber. Dtsch.

chem. Ges. **37**. 3053; C. **1904**. II. 1194.) Leitet man NO in eine feuchte, amylalkoh., blaue Lsg., die Chromorhodanid und viel Ammoniumrhodanid, also wahrscheinlich komplexe Salze der Form $Cr(SCN)_n(NH_4)_{n-3}$ enthält, kons. auf dem Wasserbade und setzt nach dem Verjagen des Amylalkohols (Zurückbleiben eines purpurroten, kristallinischen Rückstandes) NH_3 zu, so entsteht die *Verbindung* $Cr_3(SCN)_4O + 4NH_3 = (SCN)_2Cr \cdot O \cdot Cr(SCN)_2 + 4NH_3$; Darst. s. Original; glänzende, violettrote Nadeln (aus h. kons. wss. NH_3); wl. in W. und organ. Mitteln, ll. in verd. Mineralsäuren und NaOH mit violettroter Farbe, l. in kons. wss. NH_3; die verd. salzsaure Lsg. wird beim Erwärmen zum Sieden heller und nimmt beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe an; scheidet bei längerem Kochen mit W. oder verd. NH_3 meist plötzlich $Cr_2(OH)_3$ aus; die Lsg. in sehr verd. HCl gibt mit $AgNO_3$ eine Fällung einer blafsroten, Cr-haltigen, kolloidalen Substanz, mit $HgCl_2$ eine ähnliche Verb. (Cr : Hg = 1 : 2); mit HNO_3 entstehen schwarze, glänzende, unbeständige Kristalle (Cr : N = 1 : 6). — Bei der Oxydation der amylalkoh. Lsg. von Chromorhodanid u. Ammoniumrhodanid durch NO ist das anhydrobasische Chromisalz $Cr_3(SCN)_4O$, gewissermafsen das *Oxyd des Chromorhodanids*, als entstanden anzunehmen. Seine Verb. mit NH_3 läfst sich kaum unter die bekannten Chromiammine einreihen; die NH_3-Moleküle darin sind nur locker an das Rhodanid gebunden; sie werden bei der Lsg. in verd. HCl als NH_4Cl abgespalten — auch das physikalische Verhalten der Lsg. berechtigt zum gleichen Schlusse —, anscheinend wird hierbei kein normales Triacidochromsalz gebildet, sondern die salzsaure Lsg. enthält das oxydische Radikal $Cr_3(SCN)_4O$ in freier Form als binären Elektrolyt, denn die Lsg. gibt mit wss. NH_3 die Ausgangsverb. zurück u. mit einer Mischung aus W. u. (nicht überschüssigem!) Pyridin die analoge *Pyridinverbindung* $Cr_3(SCN)_4O(Py)_4 = (SCN)_2Cr \cdot O \cdot Cr(SCN)_2 + 4Py$, grauviolette Kristalle; verwandeln sich beim Aufbewahren in ein zähes, dunkelviolettes Öl.

II. Oxydation von Chromoammoniumrhodanid bei Gegenwart von Pyridin. Auch bei Ggw. von Basen, wie Pyridin, wirkt NO nur oxydierend auf die blaue amylalkoh. Chromchlorid-Ammoniumrhodanidlsg., es wird nicht angelagert wie bei ammoniakalischen Kobaltosalzlsgg.; man erhält beim Einleiten von NO die *Verb.* $[Cr_3(SCN)_4Py_3]HPy$; zu hexagonalen Sternchen vereinigte, rote Nadeln (aus verd. A. 1 : 1), sehr beständig, wird von kons. H_2SO_4 und 68%ig. HNO_3 in die grünen Chromisalze übergeführt, von rauch. HCl erst bei 150°, die wss.-alkoh. Lsg. gibt mit KOH, $Ba(OH)_2$ und NH_3 Ndd. der Zus. $Cr(SCN)_4Py_2Me$ (?). — Die gleiche Verb. entsteht auch auf Zusatz von alkoh. Jodlsg. zur blauen, pyridinhaltigen, amylalkoh. Lsg., wird daraus aber am besten mittels einer wss. Lsg. von Ammoniumpersulfat dargestellt (vgl. das Original). Nimmt man an, dafs in der blauen, amylalkoh. Lsg. neben dem komplexen Chromsalz $Cr(SCN)_4(NH_4)_3$ das Pyridiniumsalz $Cr(SCN)_4(PyH)_3$ und überschüssiges Pyridin vorhanden sind, so erfolgt die Oxydation nach folgender Gleichung:

$$Cr(SCN)_4(PyH)_3 + Py + {}^1/_2O = Cr(SCN)_4Py_2(PyH) + {}^1/_2H_2O.$$

Kocht man das Rhodanid mit einer Mischung aus 1 Tl. A. und 1 Tl. Pyridin auf, so erhält man die *Verb.* $Cr(SCN)_4Py_2(HPy) + 1Py$, vielleicht $[Cr(SCN)_4Py(Py_2)]HPy$; sechsseitige, glänzende, dunkelrote Prismen; wird beim Auskochen mit reinem A. in Pyridin und die Verb. $Cr(SCN)_4Py_2HPy$ zurückverwandelt. — Die alkoh.-wss. Lsg. des Rhodanids $Cr(SCN)_4Py_2HPy$ gibt mit alkoh. *Chinolinlösung* glänzende Nadeln.

Bei der Mischung einer *ammoniakalischen Kobaltosulfatlösung mit Ammoniumpersulfat* entstehen nicht nur Kobaltoluteosalze; läfst man das Filtrat von der gelben, in k. W. fast unl. Fällung freiwillig verdunsten, so erhält man neben den Ammoniumsalzen rote Oktaeder; der wasserlösliche Teil derselben gibt mit KJ-Lsg.

ziegelrote, kleine Oktaeder von *Aquopentamminkobaltijodidsulfat*, $Co(H_2O)(NH_3)_5SO_4J$ — Die Einw. von *Ammoniumpersulfat* auf eine mit NH_3 übersättigte Zn-haltige *Chromochloridlösung* führt nicht glatt zu Chromiluteosalzen; man erhält eine ziemlich unbeständige, rote Lsg., wenn man eine ammoniakalische Chromosalzlsg. durch NO oxydiert; man vertreibt das überschüssige NH_3 durch einen Luftstrom und erhält z. B. einen hellgrauen, mikrokristallinen Nd. eines *basischen Chromiammoniumcarbonats*, $CO_3(NH_4)Cr(OH)_2$; l. in verd. HCl unter Gasentw. mit grüner Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1771—79. 12/5. [28/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) BLOCH.

Henri Moissan, *Über die Destillation von Gold, von Gold-Kupfer- und Gold-Zinn-Legierungen und über eine neue Darstellung von Cassius Purpur.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 265—72. 5/4. — C. **1906**. I. 328.) DÜSTERBEHN.

James Moir, *Ein neues Lösungsmittel für Gold.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. findet, daſs sich Blattgold leicht in einer sauren Lsg. von gewöhnlichem Thiocarbamid löst. Die Einw. ist momentan, wenn ein geeignetes Oxydationsmittel, wie $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder H_2O_2, zugesetzt wird. Da die Lsg. von $FeSO_4$ u. $SnCl_2$ nicht gefällt wird, ist das Gold als komplexes Ion in der Lsg. vorhanden. Die *Goldverb.* wurde in farblosen, sechsseitigen Rauten isoliert und ist identisch mit der Verb., die beim Kochen von $NaAuCl_4$ mit Thiocarbamid in Lsg. entsteht, aber verschieden von der bekannten Verb. $AuCl, 2CH_4N_2S$ aus Goldchlorid und Thiocarbamid. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 105. 12/4.) POSNER.

L. Quennessen, *Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Platin.* (Vgl. DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1013; **142**. 631; C. **1906**. I. 328. 1324.) Vf. hat die Einw. reiner H_2SO_4 auf technisches und reines Platin bei 400° studiert, wobei er S. und Metall in geschlossenen Röhren erhitzte, um die Wrkg. des von DELÉPINE benutzte $KHSO_4$ auf Pt auszuschlieſsen. Die Verss. dauerten 9 Stunden, die Resultate beziehen sich auf 1 qdm Pt und 1 Stunde (50 qcm auf jeder Seite). Bei der Einw. von 94%ig. H_2SO_4 auf technisches Pt betrug der Verlust des letzteren im Vakuum 0,001 g, in einer O-Atmosphäre 0,124 g, während bei Verwendung von reinem Pt 0,0006 g, bezw. 0,0227 g Pt verloren gingen. Nur die in die S. eintauchenden Teile des Pt wurden angegriffen, der übrige Teil des Metalles blieb blank. — Konz. H_2SO_4 mit etwa 2% Anhydrid rief bei reinem Pt im Vakuum einen Verlust von 0,0265 g, 98,6%ig. H_2SO_4 einen solchen von 0,0076 g, 96,75%ig. H_2SO_4 einen solchen von 0,0014 g hervor. Bei den 3 letzten Verss. wurde die B. von SO_2 beobachtet; in dem letzten Vers. stieg die Temperatur während eine Stunde zufällig auf 450°. — Aus seinen Verss. folgert Vf., daſs es bei der konz. H_2SO_4 des Handels der Luftsauerstoff ist, welcher als Oxydationsmittel wirkt, während bei einer anhydridhaltigen H_2SO_4 bei Abwesenheit von Luftsauerstoff das in der H_2SO_4 gel. SO_2 den zur Oxydation notwendigen O liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1341—43. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über das Sieden des Osmiums, Rutheniums, Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 272—78. 5/4. — C. **1906**. I. 645.) DÜSTERBEHN.

E. Goecke, *Fortschritte in der Metallographie der Eisen-Kohlenstofflegierungen.* Vf. gibt einen eingehenden kritischen Bericht über unsere Kenntnisse von der Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Das Referat ist in die 4 Abschnitte: 1. Literatur, 2. Nomenklaturfragen, 3. Phasentheorie, Abkühlungskurven, 4. Prak-

tische Ergebnisse eingeteilt. Im letzten Abschnitte sind vor allem die Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch den Zusatz anderer Metalle behandelt. (Z. f. Elektroch. 12. 401—5. 8/6.) SACKUR.

Léon Guillet, *Über „Spezial"messing.* Unter Spezialmessing versteht der Vf. (ebenso wie unter Spezialstahl) Legierungen des Messings mit anderen Metallen. Nach den mikrographischen Unterss. von SHEPHERD (The Journ. of Physical. Chem. 8. 421; C. 1905. I. 428) enthalten die in der Hitze schmiedbaren Legierungen von Cu und Zn (zwischen 55 u. 63% Cu) als charakteristischen Konstitutionsbestandteil die feste Lag. β, die sich bei der Ätzung mit Ferrichlorid schwarz färbt. Der Vf. untersucht auf mikrographischem Wege den Einfluſs von fremden Metallen auf das Auftreten des Bestandteiles β. Er vergleicht Legierungen mit und ohne Fremdmetall von gleicher mikroskopischer Konstitution und bestimmt die Menge Zn, die von 1% des fremden Metalles ersetzt werden. Diese Zahl ergab sich für Al = 6, Si = 10, Sn = 2, Mn = 0,5, Pb = 1, Fe = 0,9, Cd = 1. Ferner wurde gefunden, daſs Legierungen mit gleichem Gefüge auch sehr ähnliche mechanische Eigenschaften besitzen; doch sind dieselben stets etwas weniger wertvoll als bei den reinen Cu-Zn-Legierungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1047—49. [7/5.*].) SACKUR.

R. Sahmen, *Über Kupfer-Kadmium-Legierungen.* Vf. hat ein Zustandsdiagramm nach der Methode von TAMMANN ausgearbeitet. Die Cd-reichen Legierungen wurden in schwer schmelzbaren Glasröhren, die kupferreichen in Porzellanröhren unter Kohlepulver in CO_2-Atmosphäre geschmolzen. Ein Teil des Cd destilliert dabei fort. Durch Wägung des Regulus nach dem Vers. wurde die Zus. entsprechend korrigiert und in einigen Fällen auch durch Analyse kontrolliert. In einer Tabelle u. einer Zeichnung sind die Ergebnisse dargestellt. Cu u. Cd bilden nur zwei Verbb., den Formeln Cu_2Cd u. Cu_2Cd_3 entsprechend.

Aus Schmelzen mit 0—42 At.-% Cd kristallisiert zwischen 1084 u. 552° Kupfer. Bei 552° setzt sich das Cu mit der Schmelze zu Cu_2Cd um. Es wurde dabei einer der von TAMMANN (Z. f. anorg. Ch. 45. 24; C. 1905. I. 1634) besprochenen abnormen Fälle beobachtet: Das primär ausgeschiedene Cu umhüllt sich mit der neuen Verb.; die Rk. kann nicht zu Ende gehen, und der Rest kristallisiert eutektisch. Die Zus. der Verb. konnte daher auch nur durch annähernde Extrapolation aus den Zeiten der eutektischen Kristallisation gefunden werden.

Aus Schmelzen mit 42—45,2 At.-% Cd scheidet sich zwischen 552 u. 542° Cu_2Cd primär aus; bei 542° kristallisierte das Eutektikum aus Cu_2Cd u. Cu_2Cd_3.

Aus den Schmelzen mit 45,4—60,0 At.-% Cd kristallisieren Mischkristalle der Verb. Cu_2Cd_3 mit Cu_2Cd u. aus den Schmelzen mit 60,0—97,97 At.-% Mischkristalle von Cu_2Cd_3 mit Cd aus. Die ersteren bilden bei 542° mit Cu_2Cd bis ca. 56,9 At.-% Cd, die letzteren bei 314° mit Cd von ca. 62,6 At.-% Cd ab ein Eutektikum. Zwischen 56,9 u. 62,6 At.-% besteht vollständige isomorphe Mischbarkeit, kristallisieren die Schmelzen homogen. Das hier auftretende Maximum der Schmelzkurve (F. = 564°) ist sehr flach und hierdurch eine genaue Best. der Zus. der reinen Verb. erschwert. Cu_2Cd_3 ist die einfachere der möglichen Formeln. Aus Schmelzen mit 97,97—100 At.-% Cd kristallisiert bei 314—321,7° Cd aus; der Rest kristallisiert bei 314° eutektisch.

Die Cd-reichen Legierungen sind weich. Mit zunehmendem Cu-Gehalt werden sie härter und spröder. Die Legierungen mit dem maximalen F. zerbrechen beim Sägen; Bruch muschelig. Mit weiter zunehmendem Cu-Gehalt nimmt die Sprödigkeit ab, und der Bruch wird körnig. Die Schliff- u. Bruchflächen der Legierungen mit 100—42 At.-% Cd sind stahlgrau. Von 37 At.-% ab tritt die Farbe des Cu mehr und mehr hervor.

Eine Tafel mit Abbildungen der Schliffe der Legierungen mit 27,5, 42, 45,4, 69 At.-% Cd zeigt deren Struktur. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 301—10. 31/5. [1/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

A. G. C. Gwyer, *Über Aluminium-Wismut- und Aluminium-Zinn-Legierungen.* Zur Aufklärung von Widersprüchen in den Arbeiten verschiedener anderer Autoren über Aluminium-Zinn-Legierungen wurde eine Reihe von Schmelzverss. angestellt, bei welchen besonders für genügendes und regelmäfsiges Rühren gesorgt wurde. Die Gesamtmenge der beiden im Jenenser Glasrohr zusammengeschmolzenen Metalle wurde stets so gemessen, dafs die Legierung nach vollzogener Schmelzung ein konstantes Volumen hatte, um die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation untereinander vergleichen zu können. In einer Tabelle sind die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation und der eutektischen Kristallisation, sowie die Zeitdauer der letzteren zusammengestellt.

Die Schmelzkurve zeigt einen kontinuierlichen Verlauf vom F. des Al bis zum eutektischen Punkt von Al und Sn, ohne Auftreten eines Maximums für eine Verb. AlSn. Die eutektische Horizontale bei 229° ist die einzige Linie eines nonvarianten Gleichgewichts und läuft bis 0% Zinn. Es existiert daher weder eine Verb., noch eine isomorphe Mischung zwischen Al und Sn. Die Schliffe der Legierungen mit 0,4—98 At.-% Sn, mit verd. HCl geätzt, liefsen unter dem Mikroskop stets Al als primär ausgeschiedenes Strukturelement in einem Sn-reichen Eutektikum erkennen.

Ebenso wurde für die Al-Bi-Legierungen ein Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Durch Bi wird der F. des Al höchstens um 5° erniedrigt; bei weiterem Bi-Zusatz tritt eine Entmischung ein, und es bildet sich bei 652° ein Gleichgewicht zwischen der Bi-armen Schmelze (ca. 0,5 At.-% Bi), den Al-Kristallen u. einer Al-armen Schmelze (ca. 8 At.-% Al). Die Konzentration der letzteren wurde durch Extrapolation der Zeitdauer der Kristallisation bei 652° im Diagramm gefunden. Jenseits des Entmischungsgebietes schliefst sich die Kurve der Löslichkeit des kristallisierten Al, abnehmend bis zum F. des Bi, an; bei letzterem ist die Löslichkeit des Al nur sehr beschränkt.

Die mkr. Prüfung bestätigte diese Ergebnisse. Von 2,0—90 At.-% Bi war die Schichtenbildung sehr deutlich; die Al-arme Schicht ist die schwerere. Legierungen von 0,5 u. 1,0 At.-% Bi zeigten eine Anreicherung von Bi in den unteren Teilen, Legierungen von 95 At.-% Bi eine Anreicherung von Al in den oberen Teilen des Regulus.

Der Vers., durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur (1200°) zu einer Verb. zu gelangen, entsprechend dem Vers. von TAMMANN (Z. f. anorg. Ch. **48**. 53; C. **1906**. I. 128) bei Al und Sb, fiel hier negativ aus. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 311 bis 319. 31/5. [1/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Organische Chemie.

A. Wohl, *Über Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung organischer Chlorverbindungen.* Die im Vergleich zu den Bromiden u. Jodiden geringere Reaktionsfähigkeit organischer Chlorverbb., die sich besonders dann störend geltend macht, wenn bei der hierdurch bedingten längeren Dauer der Umsetzung ein Teil des zweiten Reaktivs oder das Prod. zers. wird, läfst sich häufig recht wesentlich steigern, wenn man dem reagierenden Gemisch ein Alkalijodid zufügt. Vorausgesetzt, dafs dieses Jodid schneller auf das organische Chlorid einwirkt als dasjenige Salz, dessen Anion an die Stelle des Chlors treten soll, werden sich dann,

z. B. bei der weiter unten beschriebenen Darst. des β-Cyanpropionacetals aus der entsprechenden Chlorverb., die folgenden Vorgänge abspielen:

$$(C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl + KJ = (C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J + KCl,$$
$$(C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J + KCN = (C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN + KJ,$$

d. h. das Jodid wird die Rolle eines Zwischenreaktionskatalysators spielen, und die Umsetzung wird sich in gleicher Weise vollziehen, als wenn sie mit dem zuvor für sich hergestellten, reaktionsfähigeren, organischen Jodderivat ausgeführt worden wäre. — Die günstige Wrkg. der Jodzusätze, die so oft bei Darst. der Alkylmagnesiumsalze beobachtet wird — im besonderen bei der Verwendung von Alkylchloriden (vgl. A. Hesse, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1146; C. **1906**. I. 1423) — ließe sich dann wie folgt formulieren:

$$2R\cdot Cl + MgJ_2 = 2R\cdot J + MgCl_2; \qquad 2R\cdot J + 2Mg = 2R\cdot MgJ;$$
$$2R\cdot MgJ + 2R\cdot Cl = 2R\cdot MgCl + 2R\cdot J.$$

Die ältere Vorschrift zur *Darst. des β-Cyanpropionacetals* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4157; C. **1906**. I. 445) ersetzt Vf. nunmehr durch die nachstehende: 100 g β-Chlorpropionacetal werden in 300 ccm A. mit einer Lsg. von 80 g KCN u. 10 g ($^1/_{10}$ Mol.) KJ in 150 ccm W. 20 Stdn. auf ca. 85° erwärmt; dann wird der A. abdestilliert u. das ausgeätherte Cyanid im Vakuum fraktioniert; Ausbeute 60% der Theorie, ohne KJ nur etwa 20%, mit $^1/_2$ Mol. KJ 62,6, mit 1 Mol. KJ 62,3%. — Die letzteren Verss. zeigen, daß eine Steigerung der KJ-Menge über ungefähr $^1/_{10}$—$^1/_5$ Mol. nicht notwendig ist; dies steht mit der oben gegebenen Formulierung im Einklang, bei welcher das KJ im Verlauf der Umsetzung regeneriert wird. — Zahlreiche vergleichende Verss. über die *Einw. von alkoh. NH_3 auf Chloraceton* teilt Vf. in Form einer Tabelle mit; aus dieser sei hervorgehoben, daß nahezu die theoretische Menge an Basen erzielt wurde durch 10-stdg. Erhitzen von 3 ccm Chlorverb. mit 60 ccm gesättigtem alkoh. NH_3 auf 110° unter Zusatz von 1 Mol. KJ. — Als *p-Nitrochlorbenzol mit alkoh. NH_3* 10 Stdn. im Rohr auf 100° erwärmt wurde, betrug die Ausbeute an Nitroanilin 2,5%, mit NaJ dagegen 66,25%; fügte man außerdem 3% „*Naturkupfer C*“ hinzu, so war das Ergebnis wesentlich ungünstiger: 1,25, bezw. 41,25%. (In anderen Fällen dürfte sich dagegen die von Ullmann so oft mit Erfolg verwertete katalytische Wrkg. des Kupfers durch Zufügen von Jodsalzen vielleicht noch steigern lassen.) — Bei der *Umsetzung des p-Nitrochlorbenzols mit Natriummethylat* war die Ausbeute (65%) durch NaJ-Zugabe nicht mehr zu steigern, da in diesem Fall das Alkoholat rascher einwirkt als das Jodid. — *o-Nitrochlorbenzol* gab *mit alkoh. NH_3* ohne Zusatz 5%, mit 1 Mol. KJ 39% Umsetzung; mit *$NaOCH_3$* war auch hier die Ausbeute bei Ggw. oder Abwesenheit von KJ die gleiche (70%). — *Umsetzung von Phenolkalium mit Chloräthyl* bei 6-stdg. Erhitzen in A. auf 100°: Ohne Zusatz 76%, mit 1 Mol. NaJ 90%. — Die reaktionserleichternde Wrkg. des KJ trat ferner bei der *Umsetzung von β-Chlorpropionacetal mit Natriumcyanessigester*, von *Benzotrichlorid mit Natriumamylat* u. von *asymm. Dichloraceton mit Na-Acetat* deutlich hervor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1951—54. 16/6. [17/5.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Stelzner.

Béla Szilárd, *Über die durch Licht bewirkte Zersetzung des in Chloroform gelösten Jodoforms.* Die Oxydation des *Jodoforms* in einer Lsg. von Chlf. bei Ggw. von Licht ist schon von mehreren Forschern studiert worden. Vf. untersucht diese Rk. systematisch und findet, daß die Zers. auch nach 100 Tagen nicht vollständig ist. Fängt man dagegen das ausgeschiedene Jod durch den Zusatz von Hg fort, so verläuft sie bis zum Verschwinden des gesamten Jodoforms. Eine einmal beleuchtet gewesene Lsg. zers. sich auch im Dunkeln. Desgleichen genügt es, eine

im Dunkeln hergestellte Lsg. mit einer solchen zu versetzen, bei der die Oxydation durch Licht eingeleitet worden ist, um die Oxydation der gesamten Lsg. zu vollenden. Es entsteht also bei der Rk. im Lichte ein autokatalytisch wirkender Stoff. Die Geschwindigkeitsvers. wurden in einem dunklen, nur durch ein kleines elektrisches Lämpchen erhellten Zimmer ausgeführt, das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat titriert. Die Zahlen sind schlecht reduzierbar, da trotz der größten Vorsichtsmaßregeln die Rk. nicht einfach verläuft. Bedeutet q die zur Zeit t ausgeschiedene Jodmenge, Q den Anfangsgehalt der Lsg. an Jod (in CHJ_3), so ergab sich das Zeitgesetz: $q = \frac{1-e^{-bt}}{Q-a}$.

Diese Gleichung gilt im Licht wie im Dunkeln, nur sind die gleichen t-Werten entsprechenden q-Werte im Licht größer. Subtrahiert man die im Dunkeln ausgeschieden Jodmengenen von den im Licht ausgeschiedenen, so eliminiert man den Einfluß der Autokatalyse und erhält die Wrkg. des Lichtes allein. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 127—35. Mai. [11/4.]; C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1212—14. [28/5.*] Budapest. Privatlab.) SACKUR.

G. Carrara und **G. Ferrari**, *Über die Molekulargröße einiger organischer Verbindungen in flüssigem Zustand.* Im Zusammenhang mit der Best. der dissociierenden Kraft einiger organischer Fll. werden die Associationsfaktoren nach der Methode von RAMSAY und SHIELDS gemessen. Die D.D. werden dilatometrisch bestimmt. Für *Methylalkohol* wird in Übereinstimmung mit RAMSAY zwischen 16 und 78° ein Associationsfaktor (x) von 3,3, zwischen 78 und 132° 2,9 gefunden. Ferner werden untersucht *n-Butylalkohol* (x = 2,98 bei 22—30°, 1,99 bei 40—50°, 1,61 bei 50 bis 60°), *sekundärer Butylalkohol* (x = 2,19 bei 24—34°, 1,31 bei 41—52°, 0,92 bei 70 bis 80°), *tertiärer Butylalkohol* (x = 1,93 bei 26—36°, 1,27 bei 40—45°, 0,98 bei 63 bis 70°), *Caprylalkohol* (x = 2,08 bei 25—35°, 1,04 bei 40—45°, 0,89 bei 54—62°, 0,82 bei 80—86°), *Heptylalkohol* (x = 1,59 bei 22—32°, 1,39 bei 32—68°, 0,95 bei 80—85°), *n-Oktylalkohol* (x = 1,05 bei 21—35°, 0,85 bei 56—62°, 0,72 bei 72—76°), *Acetaldehyd* (x = 1,46 bei 7—11°, 0,88 bei 18—21°), *Paraldehyd* (x = 0,91 bei 20 bis 30°, 0,85 bei 59—68°), *Nitromethan* (x = 0,94 bei 20—31°, 0,85 bei 40—47°, 0,81 bei 54—59°), *Thiophen* (x = 1,14 bei 21—35°, 1 bei 46—54°, 0,91 bei 61—67°, 0,81 bei 74—85°), *Äthylsulfid* (x = 1,03 bei 16—30°, 0,90 bei 52—62°, 0,82 bei 79 bis 84°). Die Komplexität nimmt also beim Aufsteigen in der Alkoholreihe ab, unter den isomeren Butylalkoholen ist der n. der am stärksten associierte. Die Association ist ohne Einfluß auf die dissociierende Kraft. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 419—28. 14/6. 1906. [30/10. 1905.].) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Windaus, *Über Cholesterin. IV. Mitteilung.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 518; C. **1906**. I. 908.) Das *Cholesterin*, ein einfach ungesättigter, sekund. Alkohol der Formel $C_{27}H_{44}O$ (oder $C_{27}H_{46}O$) läßt sich in das *Cholestanonol*, einen gesättigten Ketoalkohol $C_{27}H_{44}O_2$, und weiterhin in *Cholestandion*, ein Diketon $C_{27}H_{42}O_2$, überführen (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3752; C. **1903**. II. 1417). Die beiden CO-Gruppen des letzteren stehen in zwei verschiedenen hydrierten Ringen (WINDAUS, STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3699; C. **1904**. II. 1698), u. zwar in 1,4-, 1,5-, 1,6- oder 1,7-Stellung zueinander (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4753; C. **1905**. I. 345). — Überträgt man diese Ergebnisse auf das Cholesterin, wobei man annimmt, daß Cholestanonol aus Cholesterin durch Umwandlung einer Gruppe $\cdot CH : C<$ in $\cdot CO \cdot CH :$ hervorgeht, so müßten im Cholesterin die sekund. OH-Gruppe und die Doppelbindung, welche der Alkohol- und Ketogruppe des

Cholestanonols entsprechen, sich ebenfalls in zwei verschiedenen hydrierten Ringsystemen befinden, wobei, entgegen der Auffassung von DIELS u. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 884; C. **1906**. I. 1228), die α,β-Stellung der Doppelbindung zum Hydroxyl ausgeschlossen wäre. — Um diese für die Erkenntnis der Cholesterinkonstitution wichtige Frage weiter aufzuklären, haben Vff. das dem Cholesterin entsprechende Keton, das *Cholestenon*, $C_{27}H_{42}O$ (oder $C_{27}H_{44}O$), oxydiert, und zwar — damit Umlagerungen möglichst vermieden blieben — mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. Hierbei wurde, neben sehr kleinen Mengen einer Monocarbonsäure $C_{17}H_{44}O_4$, eine gesättigte Ketonmonocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ gewonnen, die durch weitere Oxydation in eine Tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_6$ überging. Diese Ergebnisse schließen nach Ansicht der Vff. die Möglichkeit, daß Cholestenon ein α,β-ungesättigtes Keton ist, ziemlich sicher aus, da sie sich am einfachsten wie folgt deuten lassen: Im Cholestenon ist eine endständige $CH_2:CH$-Gruppe vorhanden, die bei der Oxydation unter CO_2-Abspaltung in Carboxyl übergeht; als Zwischenprodukt würde hierbei die S. $C_{27}H_{44}O_4$ fungieren, welche den Komplex $\cdot CH(OH)\cdot COOH$ enthält, und deren B. auch aus dem Grunde von Interesse ist, weil sie eine einfache *Beziehung zwischen Cholesterin und Cholsäure* vermuten läßt. Die Entstehung der Tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_6$ aus der Monocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ entspräche dann dem Vorgang:

$$HOOC\cdot C_{23}H_{39}\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases} \longrightarrow HOOC\cdot C_{23}H_{39}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}.$$

Falls diese Interpretationen zutreffen, müßte die Doppelbindung des Cholestenons in einer offenen Kette stehen, während die CO-Gruppe des Cholestanonols cyklisch gebunden ist; bei der Entstehung einer von diesen beiden Substanzen scheint demnach eine Umlagerung oder eine Bindungsverschiebung einzutreten.

Behufs Oxydation wurden 20 g *Cholestenon* in 200 ccm Bzl. mit 1 l 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. 6 Stdn. geschüttelt, die entstandenen SS. in die K-Salze verwandelt u. aus diesen mittels *n*-HCl fraktioniert wieder gefällt. — *Säure* $C_{27}H_{44}O_4$. Dünne Nadeln aus verd. A.; F. 217—218°. — *Säure* $C_{26}H_{42}O_3$. Meist vierseitige Blättchen aus verd. A. oder Aceton; F. 155°; zll., außer in W. u. PAe.; Ausbeute ca. 20%. — *Oxim*, $C_{26}H_{43}O_3N$. Dünne Prismen aus A.; F. 191° unter Aufschäumen; bildet (im Gegensatz zur Ketonsäure selbst) leicht kristallisierende Alkalisalze. — Bei der Einw. von Brom auf ihre Eg.-Lsg. ging die S. $C_{26}H_{42}O_3$ in eine *Säure* $C_{26}H_{41}O_3Br$ über; Nadeln aus Bzl.-PAe., bezw. verd. A.; F. 154—156°; während das Monobromderivat der Cholestanondisäure (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4753; C. **1905**. I. 345) in essigsaurer Lsg. unter B. einer Laktonsäure leicht HBr abspaltet, ist die neue, um CO_2 ärmere S. unter denselben Bedingungen beständig und tauscht beim Kochen mit KOH das Halogen glatt gegen Hydroxyl aus. — Die Oxydation der S. $C_{26}H_{42}O_3$ zur *Tricarbonsäure* $C_{26}H_{42}O_6$ gelang durch 24-stdg. Einw. alkal. Bromlsg.; mkr., sternförmig gruppierte Nädelchen, die bei 129—131° zu einer zähfl. M. zusammenfließen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Aufschäumen zers.; sehr hygroskopisch. Ausbeute gegen 70%. — Von den beschriebenen SS., die sich durch den Mindergehalt eines Mol. CO_2 von den entsprechenden Derivaten des Cholestanonols unterscheiden, dürfte besonders die relativ leicht zugängliche Tricarbonsäure sich zum weiteren Abbau des Cholesterins eignen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2008—14. 16/6. [22/5.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. des Univ.-Lab.)

STELZNER.

Maurice François, *Verbindungen von Quecksilberjodid mit freiem Monomethylamin.* Leitet man über reines, trocknes HgJ_2, welches sich in einer auf beiden Seiten bajonettartig ausgezogenen, horizontalen Röhre befindet, einen raschen Strom trocknen, reinen Methylamins, so verwandelt sich ersteres in eine trübe Fl. Gießt

man letztere, nachdem sie mit Methylamin völlig gesättigt ist, ab, läßt sie in einem verschlossenen Gefäß absitzen und sättigt die dekantierte, klare Fl. von neuem mit Methylamin, so erhält man die fl. Verb. $HgJ_2 \cdot 5CH_3NH_2$, die beim Stehen in schlecht verschlossener Flasche farblose Kristalle von der Zus. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ abscheidet, welche ihrerseits unter gewissen Bedingungen noch ein weiteres Mol. CH_3NH_2 verlieren. — Um die *Verb.* $HgJ_2 \cdot 5CH_3NH_2$ in völlig reiner Form zu erhalten, behandelt man sehr reine Kristalle der Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ bis zur Sättigung mit Methylamin; farblose Fl., erstarrt bei — 46° zu Kristallen, geht an der Luft in die feste Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ über, Dissociationsspannung bei 0° = 280 mm Hg, bei 25° = Atmosphärendruck.

Zur Darst. der *Verb.* $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ bringt man die fl. Verb. $HgJ_2 \cdot 5CH_3NH_2$ in ein Glas mit eingeschliffenem Glasstöpsel, klemmt zwischen Stöpsel u. Flaschenhals einen Papierstreifen, wartet, bis reichliche Kristallbildung eingetreten ist, und gießt, bevor die Fl. vollständig erstarrt ist, diese ab; farblose, bis zu 10 cm lange Prismen von ammoniakalischem Geruch und ziemlich geringer Dissociationsspannung. Die gleiche Verb. bildet sich beim Eingießen einer mit HgJ_2 gesättigten KJ-Lsg. in eine Lsg. von überschüssigem Methylamin. — Leitet man über die Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom, so verliert dieselbe 1 Mol. Methylamin. Die gleiche *Verb.* $HgJ_2 \cdot CH_3NH_2$ entsteht, wenn man in ein Gefäß, dessen Boden mit einer dicken Schicht von HgJ_2 bedeckt ist, ein Schälchen mit der pulverisierten Verb. $HgJ_2 \cdot 2CH_3NH_2$ luftdicht einschließt, bis das Gewicht der letzteren konstant geworden ist. Gelblich weißes Pulver, welches an der Luft nur sehr langsam in rotes HgJ_2 übergeht. Beim Eingießen einer Lsg. von Methylamin in eine überschüssige, mit HgJ_2 gesättigte KJ-Lsg. bildet sich die Verb. $HgJ_2 \cdot CH_3NH_2$ in kristallinischer Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1199—1202. [28/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Marcel Descudé, *Über die Reihenfolge der Wasserstoffsubstitution durch das Chlor im Methylal.* Läßt man 1 kg Polyoxymethylen in Ggw. von ein wenig Zinkchlorid mit 1 kg PCl_5 (in 5 Portionen) reagieren und destilliert unter möglichst vermindertem Druck bei langsamem Erhitzen im Ölbad auf ca. 130—140°, so gewinnt man 900 g *Methylenoxydichlorid*, $ClH_2C \cdot O \cdot CH_2Cl$, und 87 g eines bei 166° sd. Prod., dessen Analyse, Formaldehydbest. und Mol.-Gew. auf *Dichlormethylal*, $ClH_2C \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, stimmt. D^{11}. 1,352. L. in verschiedenen organischen Mitteln. Es hat, nur in stärkerem Maße, die Eigenschaften des Bichlormethyloxyds, $O(CH_2Cl)_2$. Mit W. zers. es sich unter B. von Ameisensäure und HCl, reist darum die Schleimhäute, ebenso mit A., wobei neben H_2O und HCl Monochlormethyloxyd entsteht. Dasselbe *Dichlormethylal* entsteht bei der Einw. von Oxymethylen, $(CH_2O)_n$, auf *Dichlormethyloxyd*, $O(CH_2Cl)_2$. Daneben bleibt aber ein ziemlicher Rückstand, aus dem eine Fl. vom Kp_{15}. 100—102° isoliert werden konnte, deren Cl-Gehalt auf eine *Verb.* $O(CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl)_2$ stimmte. Das *primäre Monochlormethylal*, $CH_2O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, hofft Vf. erhalten zu können, wenn er äquimolekulare Mengen Oxymethylen und Monochlormethyloxyd mit 1 g Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohr erhitzt.

Aus den KpKp. schon früher bekannter und der von ihm dargestellten Verbb. schließt Vf., daß der Eintritt der Gruppe CH_2O den Kp. um ungefähr 60° hebt.

Auf Grund seiner Unters. ist Vf. der Ansicht, daß die von DE SONAY (Bull. Acad. roy. Belgique **1893**. 647) hergestellten Cl-Derivate des Methylals nicht die dort angegebenen Verbb. sind. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 198—205. [7/4.*] Lab. de chimie organ. de la Faculté des sciences de Marseille.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die Methylenverbindungen. Verschiedene Beobachtungen zu der Bemerkung von Marcel Descudé.* (S. voranst. Ref.) Vf. weist an einer Anzahl

Verbb. nach, daſs sich durch den Eintritt der Gruppe $CH_2{=}O$ der Kp. um ca. 65° erhebt, und sieht darin eine Bestätigung für die Auffassung des bei 166° sd. *Dichlormethylals* als einer symm. Verb. Auffallend in der Arbeit DE SONAYS (l. c.) ist auch, daſs das Cl bei der Chlorierung des Methylals, $H_2C(OCH_3)_2$, in die CH_3- statt in die CH_2-Gruppe, also entgegen der vielfach beobachteten Regel in die H-ärmere Gruppe eintreten soll. Eine neue Bestätigung der Regel fand Vf. in der Chlorierung des *Isobutyrylchlorids*, $(CH_3)_2CH{\cdot}COCl$, die unter leichtem Erhitzen zum Eintritt des Cl in die CH-Gruppe führte, so daſs beim Eingieſsen des Rohprod. in A. *Chlorisobuttersäureäther*, $(CH_3)_2{\cdot}CCl{\cdot}COOC_2H_5$, Kp. 148—149°, entstand, aus dem mit CH_3—Mg—Br *Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_2{\cdot}C{\cdot}C(OH)(CH_3)_2$, gebildet wurde. Ebenso lieferte auch das *Propionylchlorid* nacheinander die Mono- und Bichlorderivate —CHCl— und —CCl_2—. In Übereinstimmung mit der Regel und auch in Übereinstimmung mit Siedepunktsgesetzmäſsigkeiten, wonach sich z. B. der Kp. beim Ersatz des O am C durch Cl_2 um 32—38°, beim Ersatz von H_2 durch Cl_2 um ca. 80° hebt, kommt Vf. zu dem Schluſs, daſs die *Monochlorverb.*, Kp. 95°, die nach DE SONAY bei der Chlorierung des bei 42° sd. $CH_2(OCH_3)_2$ entsteht, die Konstitution $ClCH(OCH_3)_2$ hat, die *Dichlorverb.*, Kp. 127°, aber die Konstitution $Cl_2C(OCH_3)_2$.

Vf. stellt dann eine Beziehung zwischen den Methylen- u. einigen Metallverbb. auf. Wie das polymerisierte Methylenoxyd im Aussehen dem Mg- oder Zn-Oxyd gleicht, so lassen sich auch für die Cl-Verbb. Analoga bei den Metallen finden. Die bei 166° sd. Dichlorverb. $Cl{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2Cl$ entspricht in der Konstitution dem Pb_2O_2Cl, $ClPb{\cdot}O{\cdot}Pb{\cdot}O{\cdot}PbCl$, das Tetramethylenderivat, $Cl{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2Cl$, Kp_{15}. 100—102°, dem $Pb_4O_2Cl_2$, $ClPb{\cdot}O{\cdot}Pb{\cdot}O{\cdot}Pb{\cdot}O{\cdot}Pb{\cdot}O{\cdot}PbCl$.

Der Reihe der Chloride CH_2Cl_2, $(CH_2)_3OCl_2$, $(CH_2)_3O_2Cl_2$ entspricht auch eine Reihe der Acetate mit konstantem Siedepunktsintervall von 37—38°: $H_2C(O{\cdot}COCH_3)_2$, Kp. 170°, $O(H_2C{\cdot}OCO{\cdot}CH_3)_2$, Kp. 208°, $CH_2(OCH_2{\cdot}O{\cdot}COCH_3)_2$, Kp. 245°.

Die Einführung der Acetaldehydgruppe in das Äthylidenchlorid erhöht den Kp. um 57°: CH_3CHCl_2, Kp. 60°, $O[CHCl(CH_3)]_2$, Kp. 117°, also um nahezu dieselbe Gröſse, um die die Einführung der Formaldehydgruppe den Kp. des Dichlormethylens erhöht. Bei der Chlorierung des Äthyläthers entsteht zuerst der *sekundäre Monochloräther*, $CH_3{\cdot}CHCl{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$, Kp. 97—98°, u. dann der *primär-sekundäre Dichloräther*, $ClCH_2{\cdot}CHCl{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$, Kp. 145—146°; das Chlor wirkt also nur auf eine der beiden $CH_3{\cdot}CH_2$-Gruppen und nicht ausschlieſslich auf ein und dasselbe C-Atom. Man wird an die Rk. des Cl mit dem Monochlormethyloxyd, $CH_3{\cdot}O{\cdot}CH_2Cl$, erinnert, aus dem das bei 105° sd. *symm. Dichlormethyloxyd*, $ClCH_2{\cdot}O{\cdot}CH_2Cl$, entsteht. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 206—26. [7/4.*].) LEIMBACH.

F. Russ, *Zerlegung von Formaldehyd durch stille elektrische Entladung.* Die von LÖB erwähnte (Z. f. Elektroch. **12**. 291; C. **1906**. I. 1556) Umkehrbarkeit der Rk.: $CO + H_2 \rightleftharpoons CH_2O$ in Ggw. von W. durch stille elektrische Entladung wird bei trocknem Aldehyd auf einfache Weise nachgewiesen. Es wurde *Trioxymethylen* vergast und in einem Elektrisator durch ein Ölbad auf 150° erhitzt. Ohne die elektrische Entladung trat keine Spur von Zersetzung ein, beim Durchgang der Entladung wurden in einem quantitativ untersuchten Falle 36,9% Aldehyd in CO und H_2 zerlegt. (Z. f. Elektroch. **12**. 412—13. 15/6. [20/5.] Technolog. Gewerbemuseum.) SACKUR.

Th. v. Fellenberg, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf Mesityloxyd und Phoron.* Die Rk. verläuft in ganz ähnlicher Weise wie die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3578; C. **1904**. II. 1376) beschriebene Umsetzung mit Magnesiummethyljodid: Es entstehen tertiäre Alkohole, die unter Abspaltung von W. leicht in ungesättigte KW-stoffe übergehen. — *2-Methyl-4-benzylpenten-(2)-*

ol-(4), $(CH_3)_2C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3 \cdot C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$, aus Mesityloxyd u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$; angenehm riechendes, etwas dickfl. Öl, das bei —17° nicht erstarrt; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Geht beim Dest., bezw. Erhitzen auf 140° unter Verlust von H_2O in *2,4-Dimethyl-5-phenylpentadiën-(2,4)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, über; leicht bewegliche Fl.; Kp_{730}. 234—236°; riecht ähnlich wie Dimethylpentadiën. — *2,6-Dimethyl-4-benzylheptadiën-(2,5)-ol-(4)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_2$, aus Phoron und Magnesiumbenzylchlorid; dickfl., angenehm aromatisch riechendes, bei —17° nicht fest werdendes Öl, das mit Wasserdampf nur schwer flüchtig ist. — Bereits bei 60° beginnt das Carbinol, H_2O abzuspalten, bei 140° vollendet sich die Rk. unter lebhaftem Spratzen u. starker Wärmeentw., so daſs sich die Temperatur spontan auf 175° steigert. Das entstehende *2,6-Dimethyl-4-benzylidenheptadiën-(2,5)*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(CH_3)_2$, ist eine leicht bewegliche Fl. vom Kp_{734}. 277—278°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2064—66. 16/6. [28/5.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Emil Petersen, *Über die Reaktionsfähigkeit einiger Säuren in alkoholischer Lösung*. Die in viel A. gel. SS. werden in ein 15 ccm fassendes Kölbchen mit engem Hals eingefüllt und abgeschmolzen, sie werden bestimmte Zeit auf 100° gehalten, nach schnellem Abkühlen werden 10 ccm mit $^1/_{40}$—$^1/_{80}$-n. Barytwasser titriert. Der Druck, unter dem das W. siedet, wird durch eine einfache Vorrichtung konstant gehalten. Die Umsetzung von HCl mit viel Methylalkohol ist nicht streng monomolekular. Die Ordnung der Rk. liegt zwischen 1 und 2. Zusatz von W. drückt die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab. Die Umsetzung von HCl in A. ist streng monomolekular, u. die Konstanten sind im Gegensatz zu der Rk. mit Methylalkohol von der Konzentration der HCl unabhängig. Auch hier setzt W.-Zusatz die Geschwindigkeit stark herab. Vf. leitet die Gleichung für eine Rk. erster Ordnung mit abnehmender Katalysatormenge ab. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der ersten 6 Fettsäuren in 0,1-n. Lsgg. mit einem groſsen Überschuſs von A. unter Zusatz von wenig HCl werden gemessen. Ameisensäure reagiert beträchtlich stärker als die anderen SS. Die Reihenfolge der SS. ist mit Ausnahme der Valeriansäure in Methyl- u. Äthylalkohol die gleiche. Die Rkk. sind stets von der ersten Ordnung. Auf Abwesenheit von HCl umgerechnete

		Methylalkohol:	Äthylalkohol:
Konstanten in:	Essigsäure	54	7,8
	Propionsäure	44	5,5
	Buttersäure	24	3,6
	i-Buttersäure	20	2,2
	Valeriansäure	9	3,5

Die Reaktionsfähigkeit derselben SS. bei der Salzbildung in alkoh. Lsg. bestimmt Vf. nach der von OSTWALD angewendeten volumchemischen Methode, indem er die Verteilung des Na zwischen der betreffenden S. und Dichloressigsäure mißt. Er arbeitet bei 20° mit einem 46 ccm fassenden Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer. Sämtliche Präparate werden analysiert und rein befunden. Die Reaktionsfähigkeit aller fünf SS. bei der B. von Na-Salz in alkoh. Lsg. ist dieselbe, im Gegensatz zu der bei der B. der Äthylester gefundenen Unterschiede. Mischt man 1 Grammmolekül fettsaures Salz mit 1 Grammmol. Dichloracetat in ca. $^1/_5$-n. Lsg., so werden stets 95,4% des fettsauren Salzes zersetzt. In A., sowie in Wasser sind also die KK. der niederen Fettsäuren gleich. Daſs man bei der Esterbildung Verschiedenheiten gefunden hat, kann nicht an der anderen Temperatur liegen. (Kgl. Danske. Vidensk. Selsk. Forh. **1906**. Nr. 2. 41—66. Juni.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Benrath, *Über die Bildung saurer Salze in alkalischer Lösung.* Gibt man *Weinsäure* und die zur B. von saurem Tartrat ausreichenden Mengen von *Natriumalkoholat* (oder auch NaOH), beide in alkoh. Lsg., zusammen, so erhält man eine klare Lsg., die allmählich gallertartig wird und schließlich, besonders rasch in der Hitze zu einem weißen, kristallinischen Brei von saurem Tartrat erstarrt. Kocht man dieses lange Zeit mit A., so verändert es sich nicht. — Läßt man die zur B. des neutralen Salzes ausreichenden Mengen der Komponenten aufeinander wirken, so erhält man, selbst bei Steigerung des Alkalis auf das Vierfache, ein Gemisch von saurem und neutralem Salz. Erst allmählich geht das saure Salz in der alkal. Fl. in das neutrale über. Auf die B. des sauren oder neutralen Salzes scheint die Verdünnung bei niedriger Temperatur von großem, bei Siedetemperatur von geringem Einfluß zu sein. — Ähnlich wie Weinsäure liefern noch andere mehrbasische Säuren, wie *Schwefelsäure* und *Phosphorsäure*, zuerst saure, dann neutrale Salze; bei der Schwefelsäure geht die Umwandlung sehr schnell von statten, weil die Säure reaktionsfähiger ist als Weinsäure, u. das primäre Natriumsulfat sich unter A. leicht in sekundäres *Natriumsulfat* umwandelt. — Bei all diesen Fällen handelt es sich um stufenweise Rkk., bei denen sich zuerst ein weniger stabiles Prod. bildet, das sich allmählich in eine stabile Form umwandelt. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 390 bis 392. 14/4. Königsberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

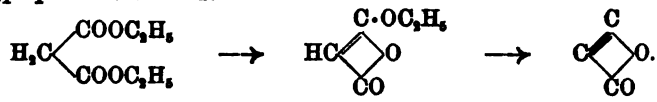
H. C. Sherman u. R. H. Williams, *Einfluß der Verdünnung und der Gegenwart anderer Zucker auf die Osazonprobe für Glucose und Lävulose.* Verss. der Vff. führten zu den folgenden Resultaten: Wird ein konstantes Volumen reiner Glucoselsgg. mit bestimmten Mengen Phenylhydrazinhydrochlorid u. Natriumacetat versetzt, so variiert die für die Fällung des Osazons nötige Zeit mit der Menge der vorhandenen Glucose und ist für eine gegebene Verd. nahezu konstant. Reine Lävuloselsgg. zeigen ähnliche Variationen mit der Konz., doch wird das Osazon immer in ca. einem Drittel der Zeit gefällt, die für die gleiche Menge Glucose erforderlich ist. Aus Invertzuckerlsgg. wird das Osazon fast ebenso schnell gefällt, wie aus Lävuloselsgg. derselben Konz. In Lsgg., die nur ca. 0,1% Glucose enthalten, wird die für die Fällung des Osazons nötige Zeit durch die Ggw. von 1% oder mehr Rohrzucker bedeutend abgekürzt, aber nur wenig durch die Ggw. von 5% Raffinose. Rohrzucker beschleunigt auch in verd. Lävuloselsgg. die Osazonfällung, da diese aber bedeutend schneller reagieren, als die entsprechenden Glucoselsgg., ist der Einfluß des Rohrzuckers nur wenig merkbar. Maltose und Laktose verzögern die Fällung des Osazons, und zwar Laktose in stärkerem Grade, als Maltose. Der Einfluß ist bei Glucose größer, als bei Lävulose.

Vff. beabsichtigen, den Einfluß von Maltose, Laktose und Rohrzucker auf die Ausbeute und die physikalischen Eigenschaften des Glucosazons noch weiter zu untersuchen und die Unters. auf andere Substanzen und auf die entsprechende Rk. mit Derivaten des Phenylhydrazins auszudehnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 629—32. Mai. [6/2.] HAVEMEYER Labb. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

A. Fernbach und J. Wolff, *Über die fast totale Transformation der Dextrine, die bei der Verzuckerung der Stärke entstehen, in Maltose.* Auch ohne Änderung der Rk. (vgl. MAQUENNE u. ROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 124; C. **1906**. I. 550) kann die Umwandlung der Stärke in Maltose günstiger gestaltet werden, wenn man nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 50° arbeitet. Die B. dieses Körpers hört keineswegs auf, wenn der Ausfall der Jodrk. das Verschwinden der Stärke anzeigt. Beschleunigt wird die Umwandlung in Maltose durch allmähligen Zusatz von S., indem man sich der neutralen Rk. gegen Methylorange nähert. Vorteilhaft ist der Zusatz von S. in dem Momente, da alle Stärke verschwunden ist. — Wenn

es ein Dextrin gibt, das nicht in Maltose umwandelbar ist, so kann dies nur einen geringsten Teil der ursprünglichen Stärke bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1216—18. [28/6.*].) Rona.

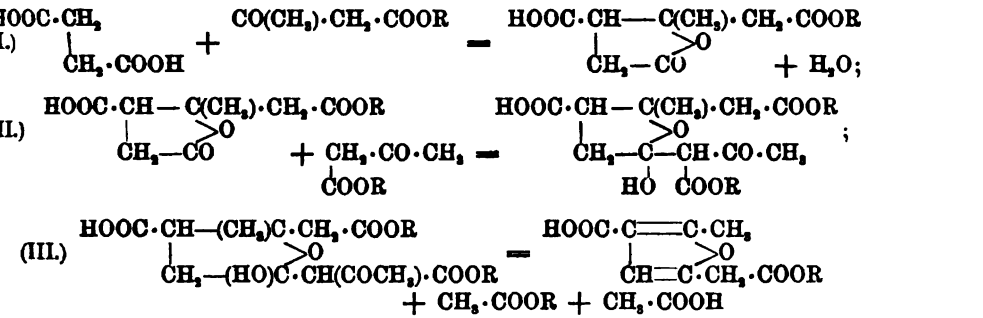
Arthur Michael, *Zur Konstitution des Kohlensuboxyds.* Das Kohlensuboxyd, C_3O_2, von Diels u. Wolf (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 689; C. **1906**. I. 1005) dürfte nach dem Vf. durch asymmetrische Abspaltung von A. aus Malonsäureester entstanden sein; erfahrungsgemäfs (Dietrich, Paal, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1985) erfolgt eine derartige Zers. asymmetrisch dann, wenn die Möglichkeit zur B. von Ringderivaten vorliegt. Das „Kohlenstoffsuboxyd" wäre danach als *Lakton der β-Hydroxypropinsäure* aufzufassen:



Das chemische Verhalten steht mit dieser Konstitution in Übereinstimmung; nach früheren Arbeiten des Vfs. (J. f. pr. Chem. [2] **60**. 296 u. 337; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 28 u. 3221; C. **99**. II. 1097; **1905**. I. 601; II. 1665) dürfte eine Verb. mit der von Diels u. Wolf angenommenen Struktur wegen der starken Lockerung der C—C-Bindungen durch die negativen Radikale kaum existenzfähig sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1915—16. 26/5. [11/5.] Tufts College. Mass.) Bloch.

Fritz Lippich, *Über die Isolierung reinen Harnstoffs aus menschlichem Harne.* Zur Darstellung reinen Harnstoffs wurde in einem Mafskolben von 500 ccm 20 ccm mit Tierkohle entfärbten Harnes gegeben, dann wurde mit einer Mischung aus 1 Tl. Ä. und 2 Tle. A. zur Marke aufgefüllt, nach eintägigem Absitzen des Nd. 250 ccm abgehebert, CO_2 eingeleitet, filtriert, vom klaren Filtrat 200 ccm unter Durchleiten von H und unter vermindertem Druck bei 40° abgedampft. Der farblose, über H_2SO_4 getrocknete Rückstand wurde bei 50° mit einer Mischung gleicher Teile Amyl- und Äthylalkohol wiederholt extrahiert, der Extrakt mit der Mischung auf 32 ccm ergänzt, filtriert und mit 20 ccm des klaren Filtrates bei 40° im H-Strom der A. vertrieben. Aus der amylalkoh. Lsg. (entsprechend 5 ccm Harn) konnte der Harnstoff mittels Oxalsäure quantitativ abgeschieden werden. Die Oxalatndd. sind rein weifs, ohne urinösen Geruch, in W. farblos l., bräunen sich beim Verflüchtigen am Platinblech nur in ganz geringem Grade. Die Verss. (bezüglich weiterer Einzelheiten cf. Original) zeigen, dafs eine vom Harnstoff äufserst schwer trennbare Substanz von der Natur des Moorschen *Ureïns* (Z. f. Biolog. **44**. 121; **45**. 420; C. **1903**. I. 479; II. 469) dem Harnstoff im menschlichen Harne nicht beigemischt ist. Die Hauptmenge des nach Pflüger-Schöndorff und nach Mörner-Sjöqvist bestimmten Harnstoffs ist zweifellos Carbamid. Der Harnstoffgehalt des menschlichen Harnes ist entgegen der Behauptung von Moor keineswegs wesentlich überschätzt worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 160—79. 12/6. [15/5.] Prag. Medis.-chem. Inst. der deutschen Univ.) Rona.

G. Schroeter, *Zur Frage nach der Bildung der Methronsäure.* Zu der Abhandlung von Trephiliew (S. 109) über den gleichen Gegenstand bemerkt Vf., dafs er die von dem russischen Chemiker geäufserte Ansicht, bei der B. der Methronsäure wirkten 2 Mol. Acetessigester auf 1 Mol. Bernsteinsäure ein, bereits in der 9. und 10. Auflage von Richter-Anschütz' „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" vertreten hat. Die weitere Annahme von Trephiliew, dafs auch das Essigsäureanhydrid bei der Rk. in anderer Weise denn als wasserentziehendes Mittel mitwirkt, hält Vf. für entbehrlich. Nach dem von ihm befürworteten Schema:



wäre in Phase I. eine der Parakonsäurebildung aus Na-Succinat und Aldehyden analoge Kondensation vorauszusetzen, dann müfste sich das Carbonyl der Laktongruppe mit der CH_2-Gruppe eines zweiten Mol. Acetessigester unter dem Einfluſs des überschüssigen bernsteinsauren Natriums aldolartig vereinigen, und schlieſslich würde eine Ester-, bezw. Säurespaltung der beiden Moll. Acetessigester eintreten, begleitet von einer Wasserabspaltung unter Herstellung des Furankerns. Das von TREPHILIEW bemerkte Auftreten von CO_2 u. *Aceton* läſst sich ungezwungen durch partielle Ketonspaltung von Acetessigester erklären.

Die von TREPHILIEW (S. 110) gemachten Angaben über die *Bildung von Succinylobernsteinsäureester aus Na-Acetessigester und γ-Bromacetessigester* kann Vf. auf Grund einiger Vers. von HENSELER bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2129 bis 2131. 16/6. [30/5.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

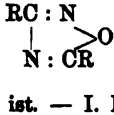
Hans Goldschmidt, *Bemerkung zu Herrn E. Wedekinds Mitteilung über die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.* (cf. Z. f. Elektroch. **12**. 330; C. **1906**. I. 1736.) WEDEKIND hat nachgewiesen, daſs die Autoracemisation eines Salzes $R_1R_2R_3R_4NJ$ wie eine praktisch einseitig verlaufende Rk. der ersten Ordnung vor sich geht. Bei der Racemisierung entsteht jedoch ein Gleichgewicht mit der Konstante $k = 1$, und WEDEKIND hat daher geschlossen, daſs die gemessene Geschwindigkeit nicht die der Umwandlung des einen Antipoden in den anderen ist, sondern die einer primären Spaltung des Salzes in Amin und Jodalkyl. Es läſst sich jedoch zeigen, daſs auch die Annahme einer direkten Umwandlung zu einer monomolekularen Reaktionsgleichung führt, und daſs der von WEDEKIND angenommene Reaktionsmechanismus zwar möglich, aber noch nicht sicher bewiesen ist.

Der Vf. schlieſst einige thermodynamische Betrachtungen über den Racemisierungsvorgang an. Die Wärmetönung ist = Null, mithin ist die freie Energie $A = T\frac{dA}{dT} = cT$. Die maximale Arbeit, die bei der Racemisierung geleistet werden kann, ist eine osmotische; ihr Äquivalent liegt nicht in einer Änderung des Energieinhalts der reagierenden Bestandteile, sondern lediglich in ihrer Verdünnung; sie ist daher für alle optisch-aktiven Stoffe gleich groſs. Voraussetzung ist hierbei allerdings die Existenz von Membranen, die nur für den einen optischen Antipoden durchlässig sind. Solche Membranen müſsten selbst optisch-aktiv sein. Gemische flüssiger, optischer Antipoden müssen „ideale“ Gemische darstellen, in denen die Gasgesetze exakt gelten. Andernfalls würde es nämlich möglich sein, durch physikalische Maſsnahmen (Verdampfen, Ausfrieren) die prozentuale Zus. des racemischen Gemisches zu ändern. (Z. f. Elektroch. **12**. 416—18. 15/8. [25/5.] Breslau. Chem. Inst.) SACKUR.

August Klages, *Alkaloidsalze der inaktiven sek. Butylbenzolsulfosäure.* Der einfachste Vertreter der asymm. Bzl.-KW-stoffe ist das durch Reduktion des Äthovinylbenzols leicht erhältliche *sek. Butylbenzol*, $C_6H_5 \cdot \check{C}H(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3509; C. **1902**. II. 1319). Da nun nach KLAGES u. SAUTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 649; C. **1904**. I. 937) aktive aromatische KW-stoffe so wenig zur Racemisation neigen, daſs sie unverändert aus ihren Sulfosäuren regeneriert werden können, hat Vf. die Spaltung der racem. sek. Butylbenzolsulfosäure mittels ihrer Alkaloidsalze versucht; er ist jedoch bisher nicht zum Ziel gelangt, da es nicht möglich war, ein durch fraktionierte Kristallisation in die Bestandteile zerlegbares Salz zu finden. — Die Alkaloidsalze wurden durch Umsetzung des *sek.* butylbenzolsulfosauren Ba mit den Alkaloidsulfaten dargestellt, aus W. oder verd. A. systematisch umkristallisiert u. dann mit unzureichenden Mengen eines Lösungsmittels fraktioniert extrahiert; die Menge des Solvens wurde hierbei so bemessen, daſs nach sechsmaligem Auskochen noch genügend Salz für eine 7. Extraktion vorhanden war. Als dann die Kristalle aus der 1. Fraktion mit dem nach der 6. Auskochung noch vorhandenen Bodenkörper verglichen wurden, zeigten sich höchstens Differenzen von 1° im F., und das durch Zerlegen der Alkaloidsalze mit NH_3 gewonnene *sek.* butylbenzolsulfosaure Ammonium war in allen Fällen inaktiv. — Das Drehungsvermögen der Alkaloidbutylbenzolsulfonate war auffallend gering im Vergleich zu den Alkaloidsulfaten; auch benzolsulfosaures Cinchonidin, das zur Kontrolle herangezogen wurde, zeigte in Methylalkohol nur $[\alpha]_D^{16} = -11°$. — Der an die Stelle einer Hydroxylgruppe in die Sulfate eintretende *Benzolrest* übt in diesen Salzen demnach eine spezifische Wrkg. aus, im Verhältnis, zu welcher der Einfluſs des *asymm.* Butylrestes kaum in Betracht kommt.

Das *sek. Butylbenzol* wurde mit einer 6% Anhydrid enthaltenden H_2SO_4 bei 50° sulfuriert u. die entstehende *sek. Butylbenzolsulfosäure* als Ba-Salz (Blätter aus h. W.) abgeschieden. — Das bei 115° getrocknete Salz lieferte mit PCl_5 das *Chlorid der Säure*, $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl$, ein schwach riechendes Öl vom Kp_{20}. 179 bis 180° u. der $D^{16,4}_4$. = 1,202. — *Anilid*, $C_{16}H_{19}O_2NS$. Derbe Kristalle aus Lg.; F. 63—64°. — *Amid.* Blättchen; F. 80—81°; sll. in A. — *Chininsalz*, $C_{30}H_{38}O_5N_2S$. Warzenförmig gruppierte Nadeln, die, bei 110° getrocknet, bei 184° schm.; ll. in Bzl., Methyl- und Äthylalkohol; l. in 333 Tln. k. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol = —10,5°. — Das entsprechende *Cinchoninsalz* ist ein schwer kristallisierbares Öl; das *Morphinsalz* ist sll. — *Cinchonidinsalz*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H, C_{19}H_{22}ON_2$. Nadeln; F. des bei 110° getrockneten Prod. 205°; 1 Tl. löst sich in 21 ccm einer sd. Mischung von 20 Tln. A. + 80 Tln. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. Methylalkohol = —7,34°. — Das aus diesem Salz dargestellte *sek. butylbenzolsulfosaure Ammonium*, ll. Kristalle, war inaktiv. — Das *Brucinsalz* blieb ölig. — Das *Strychninsalz*, $C_{10}H_{14}O_3S \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 189—190°, war in Methylalkohol sogar völlig inaktiv, während Strychninsulfat nach WYROUBOW (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 832) ein $[\alpha]_D$ = —27,4° zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2131—35. 16/6. [6/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

G. Ponzio u. G. Busti, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Aldoxime.* (Vgl. PONZIO, Atti della R. Accad. delle Scienze die Torino **41**; C. **1906**. I. 1700.) Die Aldoxime RCH : NOH liefern mit Natriumhypochlorit *Peroxyde*, RCH : NO·ON : CHR. Daneben entstehen in fast gleicher Ausbeute die entsprechenden *Asoxime* der nebenstehenden Formel, deren B. aus den Peroxyden durch Austritt von 1 Mol. H_2O unter gleichzeitiger, molekularer Umlagerung zu erklären ist. — I. Benzaldoxim. Aus der Mischung verd. Lsgg. von Benzaldoxim



und NaOCl unter Kühlung scheidet sich eine weiſse M. ab, die durch Behandlung mit Ä. geschieden wurde in: a) *Peroxyd* des *Benzaldoxims*, $(C_6H_5CH:NO\cdot ON:CHC_6H_5)$, aus Chlf. durch A. weiſse Blättchen, F. 105° unter Zers., unl. in Ä., und b) *Dibenzenylazoxim*, $C_{14}H_{10}ON_2$ (nebenst. Formel, R = C_6H_5), aus A. weiſse Nadeln, F. 108°, l. in Ä., mit den von BECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1591) für beide Verbb. angegebenen Eigenschaften. — II. m-Nitrobenzaldoxim liefert mit NaOCl: a) *Di-m-nitrobenzenylazoxim*, $C_{14}H_8O_5N_4$ (nebenst. Formel, R = $C_6H_4NO_2$), aus A., Xylol oder Eg. weiſse Blättchen, F. 169°. Dieser Körper entspricht in F. und Löslichkeit den Angaben von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3158) u. auch ziemlich denen von MINUNNI u. CIUSA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 518; C. **1906**. I. 233), aber nicht denen von KRÜMMEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2231), BAMBERGER u. SCHEUTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2028; C. **1901**. II. 345), sowie von FRANZEN und ZIMMERMANN (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 253; C. 1906. I. 1243). — b) *Peroxyd des m-Nitrobenzaldoxims*, $NO_2C_6H_4CH:NO\cdot ON:CHC_6H_4NO_2$, aus Chlf.-Lg. durch A. gelbliche Blättchen, bei 131° unter geringer Explosion sich zers., unl. in organischen Solvenzien, aufser in Chlf. Auch ein aus dem Aldoxim in absolut äth. Lg. durch HNO_2 (aus $As_2O_3 + HNO_3$) erhaltenes Prod. zeigte entgegen MINUNNI u. CIUSA (105°) sowie FRANZEN u. ZIMMERMANN (124°) den obigen F. — III. *Anisaldoxim* gibt mit NaOCl: a) *Di-p-methoxybenzenylazoxim*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (nebenst. Formel, R = $C_6H_4OCH_3$), aus A. oder Eg. weiſse, bald gelblich werdende Nadeln, F. 175—176°, ll. in Chlf., wl. in w. Ä., l. in A. u. Essigsäure, fast unl. in PAe. — b) *Peroxyd des Anisaldoxims*, $(CH_3OC_6H_4CH:NO—)_2$, aus Chlf.-Lg. durch A. gelbliche Blättchen, bei 126° sich unter gelinder Explosion zers. Das gleiche Verhalten zeigte entgegen FRANZEN und ZIMMERMANN (l. c.) das mit HNO_2 gewonnene Prod. — IV. Furfuraldoxim liefert mit NaOCl und auch mit HNO_2 das *Peroxyd des Furfuraldoxims*, $(C_4H_3OCH:NO—)_2$, aus Chlf. gelbliche Blättchen, bei 130° unter gelinder Explosion sich zers., swl. in k., l. in w. Chlf., unl. in A., Ä., Bzl. u. Lg. (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **41**. 13/5. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 9 SS.; Sep. von den Vff.) ROTH-Cöthen.

Franz Sachs und **Franz Michaelis**, *Zur Kenntnis der Dialkylaminobenzaldehyde. IV.* Durch Erhitzen der aus Dimethylaminobenzaldehyd und magnesiumorganischen Verbb. erhaltenen Reaktionsprodd. auf Temperaturen oberhalb 100° haben F. u. L. SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 517; C. **1905**. I. 736) sauerstofffreie Körper von der Zus. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(R)_2$ dargestellt. Die Vff. haben diese Rk. in einigen neuen Fällen beim Dimethylamino- und Diäthylaminobenzaldehyd durchgeführt und beschreiben einige unbekannte Derivate des letzteren.

I. Verhalten des p-Dimethylaminobenzaldehyds gegen magnesiumorganische Verbindungen. Beim Eintragen der äth. Lg. des p-Isopropyldimethylanilins (F. u. L. SACHS) in eisgekühlte, rauchende HNO_3 entsteht das *Trinitro-p-isopropyldimethylanilin*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot CH(CH_3)_2$; blauschimmernd-gelbe, schwertförmige Nadeln aus verd. A., F. 112°. — Das p-Isopentyldimethylanilin gibt mit rauchender HNO_3, sowie in konz. H_2SO_4 mit einer Lg. von KNO_3 in konz. H_2SO_4 das *Trinitro-p-isopentyldimethylanilin*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H(NO_2)_3CH(C_2H_5)_2$; hellgelbe, regelmäſsige Sechsecke aus A., F. 65°. — Durch Zers. des aus 7,5 g Aldehyd und 4 Mol.-Gew. Magnesiumpropylbromid (25 g Propylbromid, 4,8 g Mg, 50 ccm Ä.) erhaltenen Reaktionsprod. bei 120—130° wird das *1-Isoheptyl-4-dimethylaminobenzol* (*p-Isoheptyldimethylanilin*), $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot N(C_3H_7)_2$, erhalten. Hellgelbes Öl, $K_{p_{14}}$ 164°; gibt mit konz. H_2SO_4 und einer wss. Lg. von $K_2Cr_2O_7$ eine grüngelbe Farbenrk. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Das *p-Dimethylaminophenyldiisobutylmethan*, $C_6H_{10}N\cdot CH(C_4H_9)_2$, entsteht aus dem Reaktionsprod. des Aldehyds (5,5 g) und des Magnesiumbutyljodids (3,5 g Mg, 20 g Isobutylbromid, 50 ccm Ä.)

bei 125°; hellgelbe Fl., Kp_{18}. 236°; gibt mit kons. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ in W. eine rotbraune Farbenrk. — Durch Erhitzen des aus dem Aldehyd (1 Mol.-Gew.) und Magnesiumbenzylchlorid (4 Mol.-Geww.) erhaltenen Prod. auf 140° wird ein Öl gewonnen, aus dem durch fraktionierte Dest. zwischen 200 und 260° das *p-Dimethylaminophenyldibenzylmethan*, $C_6H_{10}N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, isoliert wird. Quadratische Prismen aus verd. A., F. 82°; l. in Aceton, Chlf., Bzl., Ä., Essigester, Eg., 50%ig. Essigsäure und A.; unl. in PAe. und W.; gibt mit kons. H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ in W. eine dunkelrote Farbenrk. — Erhitzt man das aus 1 Mol.-Gew. Aldehyd u. 4 Mol.-Geww. Magnesiumnaphtylbromid gewonnene Produkt auf 140° und behandelt die hierbei erhaltene, feste, grüne M. mit strömendem Wasserdampf, so bleibt nach dem Abblasen des überschüssigen Bromnaphtalins das *p-Dimethylaminophenyldinaphtylmethan*, $C_6H_{10}N \cdot CH \cdot (C_{10}H_7)_2$, in farblosen Flocken zurück. Nadeln aus CS_2, F. 223°, unl. in Ä., A., Bzl., PAe., Essigsäure und W.; l. in Aceton, Eg., Chlf. und CS_2.

II. Verhalten des p-Dimethylaminobenzaldehyds gegen magnesiumorganische Substanzen. Das aus 1 Mol.-Gew. Aldehyd und 4 Mol.-Geww. Magnesiummethyljodid dargestellte, dunkelgraue, dickflüssige Öl gibt nach dem Erhitzen auf 120° das *1-Isopropyl-4-diäthylaminobenzol* (*p-Isopropyldiäthylanilin*), $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbes Öl, Kp_{45}. 156°. Da durch die Verwendung von J-Verbb. schwer zu beseitigende Verunreinigungen entstehen, werden an ihrer Stelle zweckmäßig Bromderivate benutzt. — Aus dem Reaktionsprod. von 1 Mol.-Gew. Aldehyd u. 4 Mol.-Geww. Magnesiumpropylbromid wird nach dem Erhitzen auf 130° das *1-Isoheptyl-4-diäthylaminobenzol* (*p-Isoheptyldiäthylanilin*), $C_{10}H_4N \cdot CH \cdot (C_3H_7)_2$, erhalten. Hellgelbes Öl, Kp_{22}. 165°.

III. Einige neue Derivate des p-Diäthylaminobenzaldehyds. Das aus dem Aldehyd und einer konz. wss. Lsg. von Thiosemicarbazid dargestellte *p-Diäthylaminobenzalthiosemicarbazid*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, kristallisiert in gelben, vierseitigen Prismen; F. 180°; unl. in W. und Ä., ll. in A., weniger leicht in Aceton, Bzl., Essigester, Eg. und sd. Alkalien. — Beim Kochen des Aldehyds und Benzylphenylhydrazin in Eg. entsteht das *p-Diäthylaminobenzalbenzylphenylhydrazin*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; vierseitige Prismen aus A., F. 123°. — Aus dem Aldehyd in A., Aceton u. einigen Tropfen Alkali wird das *p-Diäthylaminobenzalaceton*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, gewonnen; rötlichgelbe Spieße aus A., F. 164°; unl. in W., wl. in PAe., leichter in Aceton, Chlf., Bzl., A. u. Ä. — Das aus molekularen Mengen der Komponenten in A. und einigen Tropfen Piperidin dargestellte *p-Diäthylaminobenzalmalonitril*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C(CN)_2$, kristallisiert aus absol. A. in gelbroten, rhombischen Prismen; F. 130°; wl. in PAe., unl. in W., ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Ä., Eg., 50%ig. Essigsäure und A. — Das *p-Diäthylaminobenzalbenzylcyanid*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Erwärmen der Komponenten in alkoh. Lsg. mit etwas Alkali; gelbe, prismatische Nadeln aus wenig A., F. 97°; ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Bzl., wl. in PAe., unl. in W. — Das entsprechend der vorstehenden Verb. erhaltene *p-Diäthylaminobenzal-p-nitrobenzylcyanid*, $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, fällt aus Eg. in dunkelroten, bei 206° schm. Nadeln aus; wl. in A., Ä., Lg., ll. in Essigester, Aceton, Chlf. u. Bzl. — Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen des Aldehyds und Rhodaninsäure im Ölbade wird die *p-Diäthylaminobenzalrhodaninsäure* (I.) erhalten; dunkelrote Nadeln aus A.; F. 182°. — Die *p-Di-*

I. $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C\langle \begin{matrix} CO \cdot CS \\ S — NH \end{matrix}$ II. $C_{10}H_{14}N \cdot CH : C\langle \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} \rangle CO$

äthylaminobenzalbarbitursäure (II.), durch $^3/_4$-stdg. Erhitzen der Komponenten auf 150° dargestellt, kristallisiert aus Eg. in karmoisinroten Nadeln vom F. 129°; unl.

in PAe., wl. in W., leichter in Bzl., Chlf., A., Ä., Aceton, Eg. und 50%ig. Essigsäure. — Das *p-Diäthylaminobenzalcyanacetamid*, $C_{10}H_{14}N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten u. Zugabe von etwas Piperidin erhalten; citronengelbe, rhombische Prismen aus wenig A., F. 134,5°; unl. in W. u. PAe., wl. in Ä., leichter in A., Methylalkohol, Aceton, Bzl., Chlf. u. Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2163—71. 16/6. [2/6.] Berlin. I. Chem. Inst.) SCHMIDT.

J. v. **Braun** und **C. Müller**, *Über Imidbromide und ihre Spaltung.* Im Gegensatz zum PCl_5 ist das reaktionsfähigere *Phosphorpentabromid* bis jetzt so gut wie gar nicht auf sein *Verhalten zu Säureamiden* untersucht worden: v. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3210; C. **1904**. II. 1238) hat nur gelegentlich festgestellt, daſs aus *N*-Benzoylpiperidin und PBr_5 Benzonitril und 1,5-Dibrompentan erhalten werden. — Die genauere Prüfung der Rk. zeigte nunmehr, daſs bei der Einw. von PBr_5 auf *N*-alkylierte Amide sich zunächst *Imidbromide* $R \cdot C(: N \cdot R') \cdot Br$ bilden, die im allgemeinen sich ähnlich wie die Imidchloride verhalten, aber gegen Feuchtigkeit weit empfindlicher sind als diese. — *Acetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, reagiert mit PBr_5 unter heftiger HBr-Entw., doch war das Prod. nicht zu reinigen. — *Benzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, liefert beim Erwärmen mit PBr_5 eine dunkelrote M., die beim Erkalten erstarrt, mit W. das Anilid regeneriert, aus Chlf. durch Ä. oder Lg. fällbar ist, nicht unzers. dest. und an der Luft auſserordentlich schnell Feuchtigkeit anzieht. — Wesentlich günstiger waren die Resultate, welche Vff. bei *N*-alkylierten aromatischen Amiden erzielten: so entstand aus *N-Methylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, und PBr_5 eine rote, bei Abschluſs von Feuchtigkeit gut haltbare Fl., die beim Erwärmen, am besten beim Dest. unter etwa 20 mm Druck, glatt in *Benzonitril* und *Methylbromid* zerfiel. — Ganz analog wurden aus *N-Benzylbenzamid Benzonitril* (neben *Kyaphenin*) und *Benzylbromid* gewonnen. — Von praktischer Bedeutung ist die leichte und glatte Spaltbarkeit der Imidbromide für die *Darst. der kohlenstoffreicheren Alkylendibromide*, welche bisher durch Umsetzung der betr. Chloride mit Na-Phenolat u. Spalten der Phenoxyderivate mit HBr bereitet werden muſsten (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2340; C. **1905**. II. 493). — *1,6-Dibromhexan*, $Br \cdot [CH_2]_6 \cdot Br$, erhält man mit guter Ausbeute, wenn man das bereits bekannte *N,N'-Dibenzoylhexamethylendiamin* (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2203; C. **1905**. II. 238), das nicht völlig rein zu sein braucht, mit PBr_5 vermischt und die entstehende blutrote Fl. unter 20 mm Druck dest.; hierbei gehen bis 100° $POBr_3$ und $C_6H_5 \cdot CN$ über, dann folgt bis 120° das Dibromhexan. Man gieſst das Destillat in Eiswasser, verseift durch Erhitzen der Lsg. das Benzonitril, äthert aus, wäscht mit verd. Alkali und treibt das nunmehr reine Bromid mit Wasserdampf über. Dem Dibrompentan sehr ähnlich riechende Fl.: Kp_{12}. 115—116°; beim Kochen mit Phenolnatriumlsg. entstand quantitativ *1,6-Diphenoxyhexan*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot OC_6H_5$, vom F. 83°. — Genau in derselben Weise wurde das *N,N'-Dibenzoylheptamethylendiamin* in *1,7-Dibromheptan*, $C_7H_{14}Br_2$, verwandelt; angenehm riechende Fl.; Kp_{20}. 138—140°; liefert mit $NaOC_6H_5$ das bei 53° schm. *1,7-Diphenoxyheptan*. — Unter den aliphatischen Alkylendibromiden ist jetzt nur noch das Tetramethylenderivat als schwer zugänglich zu bezeichnen, doch hoffen Vff., auch für diese Verb. bald eine bequemere Darstellungsmethode mitteilen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2018—22. 16/6. [25/5.]. Göttingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Arthur George Perkin, *Eine Reaktion der Ellagsäure und der Flavellagsäure. Ellagsäure* wird beim Erhitzen mit kons. H_2SO_4 auf 230° oxydiert unter B. einer neuen *Verb.*, die wahrscheinlich die Zus. $C_{14}H_6O_{10}$ hat und ein *Hexaacetylprodukt*, $C_{14}O_{10}(C_2H_3O)_6$, liefert. *Flavellagsäure* verhält sich ähnlich. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 114. 12/4.) POSNER.

H. Bucherer, *Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren N. Zelinsky und G. Stadnikow: Über eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α-Aminosäuren.* Die Abhandlung von ZELINSKY u. STADNIKOW (S. 41) veranlaßt den Vf., auf das von den genannten Autoren nicht berücksichtigte DRP. 157710 (C. **1905**. I. 415) hinzuweisen. — Das von BUCHERER u. GROLÉE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 986; C. **1906**. I. 1340) mitgeteilte Darstellungsverf. für Aminonitrile ist auch auf das NH_4Cl angewandt worden; aus technischen Gründen wurde aber zunächst seine Anwendung auf aromatische Amine bevorzugt. Der Vf. beansprucht für die Methode die Priorität und reklamiert für sich das Recht, ihre allgemeine Anwendbarkeit auch fernerhin zu prüfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2033—34. 16/6. [15/5.] Dresden. Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. techn. Hochsch.)
SCHMIDT.

W. Marckwald und **R. Meth**, *Erklärung zur Abhandlung der Herren E. Erlenmeyer jun. und C. Barkow: Über stereoisomere Zimtsäuren.* (cf. S. 42.) Im Gegensatz zu den genannten Autoren haben Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1176; C. **1906**. I. 1422) das *Drehungsvermögen der Brucinsalze aus synthetischer und der Storaxzimtsäure* in 1%ig. alkoh. Lsg. übereinstimmend zu — 19,5° gefunden, während das letztere Salz nach ERLENMEYER inaktiv sein sollte. — Ferner haben sie die in Rede stehenden Salze übereinstimmend in Kristallen mit 1 Mol. A. gewonne, die bei 113° schm., während ERLENMEYER noch 2 weitere Brucinsalze mit den FF. 107° und 135° beschreibt. — Auf den ersten und wichtigeren Befund der Vff. sind ERLENMEYER und BARKOW nicht eingegangen; bezgl. des zweiten trifft ihre Vermutung, daß Vff. die gegebene Vorschrift nicht genau eingehalten hätten, keineswegs zu, denn Vff. haben in absol. wie in wss. A. ganz die gleichen Resultate erzielt. — Auf die weitere Andeutung von ERLENMEYER und BARKOW, daß Vff. durch ihre Unters. unberechtigt in fremdes Arbeitsgebiet eingedrungen seien, erwidern Vff., daß sich jeder Autor die Nachprüfung seiner Angaben gefallen lassen müsse, und sie diese Grenze nicht überschritten haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1966. 16/6. [25/5.]. Berlin.)
STELZNER.

S. Ruhemann, *Die Einwirkung von Säurechloriden der Acetylencarbonsäuren auf Ketoverbindungen.* (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 313—15. 15/5. [26/2.*]. — C. **1906**. II. 45).
POSNER.

William Henry Perkin jun. und **William Jackson Pope**, *1-Methylcyklohexyliden-(4)-essigsäure.* MARCKWALD und METH haben kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171; C. **1906**. I. 1421) die Synthese einer S. von der Formel I. be-

I. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C : CH \cdot COOH$ II. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\ CH_2 — CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_2OH$

schrieben und diese S. durch Kristallisation der Cinchoninsalze in aktive Modifikationen zerlegt. Die Vff. sind schon seit Jahren damit beschäftigt, eine Substanz darzustellen, die, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu besitzen, in optisch-aktiven Modifikationen existiert. Eine der hierzu benutzten Verbb. war *Methylcyklohexylidenessigsäure*. Da jedoch die Darstellungsweise von der MARCKWALD- u. METHschen verschieden ist, u. die Resultate mit denen der genannten Autoren nicht übereinstimmen, wird diese vorläufige Mitteilung veröffentlicht.

Hexahydro-p-tolylsäureester wird durch Reduktion mit Na u. A. in *Hexahydro-p-tolylcarbinol* (II.) übergeführt. Das aus diesem entstehende *Hexahydro-p-tolylbromid* liefert durch Umsetzung mit KCN u. darauffolgende Verseifung *Hexahydro-p-tolylessigsäure* (III.). Durch Bromierung mit PBr_5 u. Br erhält man *α-Bromhexahydro-p-tolylessigsäure* und aus dieser beim Kochen des Esters mit Diäthylanilin

Methylcyklohexylidenessigsäure (I.). Dieselbe bildet Platten vom F. 70—71°, während die genannten Autoren für ihre S. den F. 40—41° angeben. Da die Vff. die Konst. ihrer S. für sicher betrachten, halten sie für die S. von MARCKWALD und METH die Konst. IV. für wahrscheinlich. Die Tatsache, daſs aus derselben beim Erhitzen

III. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ IV. $CH_3CH<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot COOH$

mit Kalilauge 4-Methylcyklohexanon u. Essigsäure entsteht, läſst sich so erklären, daſs die S. als β,γ-ungesättigte S. zuerst in die α,β-ungesättigte S. übergeht, bevor die Spaltung eintritt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 107—9. 12/4.) POSNER.

W. Marckwald und **R. Meth**, *Über die optisch-aktiven 1-Methylcyklohexyliden-(4)-essigsäuren.* Die von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171; C. **1906**. I. 1421) als Verb. I. aufgefaſste S. hat inzwischen auch WALLACH (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 1) beschrieben, der hierüber demnächst ausführlich berichten wird. W. H. PERKIN und POPE (s. vorst. Ref.) glauben jedoch, daſs die S. der Vff. die Formel II. besitzt; in letzterer ist das mit * bezeichnete C-Atom asym-

I. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C : CH \cdot COOH$ II. $CH_3 \cdot \overset{*}{C}H<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot COOH$

metrisch, so daſs die Spaltbarkeit vorauszusehen gewesen wäre. — Vff. verteidigen deshalb gegen PERKIN und POPE die Formel I. und stützen sich hierbei im besonderen auf die Beobachtung, daſs sie aus ihrer S. durch Abspaltung von CO_2 einen inaktiven *KW-stoff* C_8H_{14} erhalten. Schon die Leichtigkeit, mit welcher die S. beim Kochen CO_2 abgibt, deutet darauf hin, daſs eine α-β-ungesättigte S. vorliegt, denn es ist eine spezifische Eigenschaft dieser Säuren, beim Erhitzen CO_2 abzuspalten; ferner spricht die Inaktivität des KW-stoffes für eine symm. Konstitution (Formel III.), denn aus S. II. sollte ein KW-stoff IV. resultieren, der ebenfalls ein

III. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C : CH_2$ IV. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_3$

aktives C-Atom aufweist. Nun hat aber WALLACH bereits die Richtigkeit der Formel III. durch Oxydation zum Glykol V. erwiesen, welches durch Wasserabspaltung den Hexahydro-p-toluylaldehyd (VI.) lieferte. — Die Spaltung der S. I.

V. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ VI. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH \cdot CHO$

haben Vff. inzwischen durch weitere Reinigung des Cinchoninsalzes vervollkommnet. Letzteres kristallisierte aus hochsd. Lg. in Nadeln vom F. 62—64° und gab bei der Zerlegung die *d-1-Methylhexyliden-(4)-essigsäure*, deren $[\alpha]_D^{19}$ bei c = 20 den Wert +16,00° und bei c = 5 den Wert +15,60° besaſs; für das K-Salz waren die entsprechenden Zahlen $[\alpha]_D$ = +12,14°, bezw. +11,91°. — Die aus den Mutterlaugen erhaltene *l-Säure* hatte bei c = 5 ein $[\alpha]_D^{19}$ = —12,80°, enthielt also mehr als 90% an *l*-Säure. — Die aktiven Säuren zeigen den gleichen F., wie die inaktive Form; da auch die Gemenge bei derselben Temperatur schm., bilden die *d*- und *l*-S. Mischkristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2035—38. 16/6. [29/5.] Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Hans Rupe u. **Karl Dorschky**, *Zur Kenntnis des Carvons. III. Mitteilung: Über die Semicarbazone des Carvons.* In ihrer Abhandlung über ein Hydrat des Carvons (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 681; C. **1906**. I. 1019) erwähnen KNOEVE-

NAGEL und SAMEL, daſs sie neben der von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1923; 28. 640) beschriebenen, bei 162—163° schm. Verb. ein bei 141° schm. Carvonsemicarbazon erhalten haben. — Isomere Semicarbazone der Terpenreihe sind schon mehrfach, besonders von WALLACH, beobachtet worden, doch ist deren Natur bisher noch unaufgeklärt. Auch in Bezug auf die Carvonsemicarbazone lieſs sich in dieser Hinsicht nichts Sicheres ermitteln. — Das bei 141—142° schm. Isomere entsteht gewöhnlich, wenn man unter Vermeiden jeglichen Erwärmens zu einer kons. wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat Carvon, A. und schlieſslich K-Acetat hinzufügt. Dagegen pflegt sich das bei 162—163° schm. Isomere zu bilden, wenn man ohne die angegebenen Vorsichtsmaſsregeln arbeitet und an Stelle des Acetats Natriumdicarbonat anwendet. Beide Verbb. sind in k. Solvenzien wl., in h. ll. — Der niedriger schm. Körper ist der labilere; er geht durch Kochen mit Methylalkohol, sowie durch längeres Erhitzen auf 170—175° vollständig u. bei etwa 1 Jahr langem Aufbewahren nahezu vollständig in den höher schm. über; andererseits zeigt auch das hochschm. Isomere nur relative Stabilität, denn durch Kochen mit Methylalkohol oder bei sehr langem Aufbewahren wandelt es sich seinerseits in das tiefer schm. Prod. um. — Nach W. HOTZ kristallisieren beide Semicarbazone monoklin u. sind in kristallographischer, wie auch in optischer Hinsicht identisch. — Die Best. des Drehungsvermögens muſste, da die Substanzen in keinem anderen Solvens in der Kälte genügend l. sind, in Pyridin vorgenommen werden, das im allgemeinen für labile Formen nicht empfehlenswert ist. Auch bei den Carvonsemicarbazonen trat diese unangenehme Eigentümlichkeit hervor: Das Drehungsvermögen des labilen Isomeren wurde nach kurzer Zeit um etwa 5′ kleiner, um dann allerdings konstant zu bleiben. Bei rascher Ausführung der Ablesungen ergab sich für das Prod. vom F. 162° ein $[\alpha]_D^{20} = +115{,}1°$ und für die Verb. mit dem F. 142° ein $[\alpha]_D^{20} = +113{,}3°$, also fast genau der gleiche Wert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2112—15. 16/6. [25/5.]; 2372. 7/7. [20/6.] Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

A. Haller und **J. Minguin**, *Über die Produkte der Einwirkung von Natriumisobutylat und -propylat auf Kampfer bei hoher Temperatur.* (Vgl. A. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 1490; C. 91. II. 348.) Erhitzt man 150 g Kampfer 24 Stdn. mit einer Lsg. von 23 g Na in Isobutylalkohol im Autoklaven auf 220 bis 230°, so erhält man ein butterartiges Reaktionsprod., welches an W. isobuttersaures Na und an Ä. ein Öl abgibt. Letzteres lieferte bei der fraktionierten Dest. Isobutylalkohol, Kampfol u. ein dickliches Öl vom Kp. 235—255°, aus welchem beim Abkühlen auf 0° nach einiger Zeit *Isobutylkampfol*, $C_{14}H_{26}O$ (I.), mattweiſse Kristalle aus Holzgeist, F. 55°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. $= +20° 7'$, auskristallisierte. *Acetylderivat*, äth. riechende Fl., Kp_{20}. 135°. Das Isobutylkampfol ist in Acetonlsg. in der Kälte gegen $KMnO_4$ beständig, geht aber in Benzollsg. bei 12-stündigem

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ \downarrow\\ CHOH\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot CH(CH_3)_2\\ \downarrow\\ CO\end{matrix}$

Schütteln mit einer schwefelsauren $KMnO_4$-Lsg. in *Isobutylkampfer*, F. 28°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. $= +72° 4'$, über. Wird der Isobutylkampfer mit der äquimolekularen Menge Brom im Rohr auf 100° erhitzt u. das Reaktionsprod. nach Entfernung der HBr mit alkoh. Kalilauge behandelt, so entsteht *Isobutylidenkampfer* (II.), ölige Fl. von eigenartigem Geruch, Kp_{16}. 145°, $[\alpha]_D = +114° 4'$, wird durch $KMnO_4$ in der Kälte zu Kampfer- und Isobuttersäure oxydiert, geht bei der Einwirkung von konzentrierter HNO_3 oder vom Amylnitrit und HNO_3 in ein *Nitrosat* (III.), weiſse Nadeln, F. 178° unter Zersetzung, $[\alpha]_D$ in Acetonlösung $= +93°$, wl. in A. und Ä., leichter in siedendem Bzl. und Aceton, über. Durch Einwirkung

von verd. Kalilauge auf die h. alkoh. Lsg. des Nitrosats wird dasselbe in *Isonitrosoisobutyloxykampfer* (IV.), weiße Nadeln aus Ä. + PAe., F. 95°, verwandelt. —

III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN_2O_4\cdot CH\cdot C_3H_7\\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}COH\cdot C(:NOH)\cdot C_3H_7\\ CO\end{matrix}$

Neben Isobutylkampfol enthält das Einwirkungsprod. von Natriumisobutylat auf Kampfer, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, auch Isobutylkampfer und Isobutylidenkampfer. — Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man Natriumisobutylat auf Kampfer unter Atmosphärendruck am Rückflußkühler einwirken läßt, jedoch entsteht hier als Hauptprod. Isobutylidenkampfer neben wenig Isobutylkampfol.

Aus Natriumpropylat und Kampfer erhält man die analogen Prodd., indessen in geringerer Ausbeute. — *Propylkampfol* (V.), Kristalle aus Holzgeist, F. 61°, $[\alpha]_D$ = +12° 5′; *Acetylderivat*, Fl., Kp_{10}. 120°, erstarrt gegen 0°. — *Propyl-*

V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ CHOH\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot C_3H_7\\ CO\end{matrix}$ VII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot CH_2\cdot CH_3\\ CO\end{matrix}$

kampfer (VI.), Fl., Kp_{14}. 123°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +55° 6′. — *Propylidenkampfer* (VII.), Fl., die nicht völlig rein erhalten werden konnte, $[\alpha]_D$ = +87° 6′; *Nitrosat*, F. 160° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1309—13. [11/6.*].)

DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. u. **Jocelyn Field Thorpe**, *Versuche über die Synthese der Kampfersäure.* IV. Teil. *Die Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Dimethylbutantricarbonsäureester*, $C_3H_5OOC\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$. (Vgl. C. **1904**. I. 727.) Ebenso wie Adipinsäureester mit Natrium unter intramolekularer Kondensation die Na-Verb. des β-Ketopentamethylencarbonsäureesters liefert, kann der β,β-Dimethylbutan-α,γ,δ-tricarbonsäureester, da er unsymmetrisch ist und zwei verschiedene reaktionsfähige CH_2-Gruppen besitzt, zwei verschiedene Kondensationsprodd. (I. u. II.) liefern. Diese Na-Verbb. mußten mit Jodmethyl zwei entsprechende *Trimethylketopentamethylendicarbonsäureester* (III. u. IV.) geben, deren einer (III.) der Ester der Ketokampfersäure wäre und bei der

I. $C_2H_5OOC\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(Na)\cdot COOC_2H_5$ (CH$_2$———CO)

II. $CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOC_2H_5$ (CO———C(Na)·COOC$_2$H$_5$)

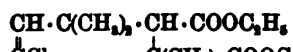
III. $C_2H_5OOC\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot COOC_2H_5$ (CH$_2$———CO)

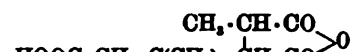
IV. $CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot COOC_2H_5$ (CO———C(CH$_3$)·COOC$_2$H$_5$)

Reduktion Kampfersäure liefern mußte. In der Tat wurde auf die angegebene Weise ein Trimethylketopentamethylendicarbonsäureester erhalten, doch bot seine Konstitutionsaufklärung große Schwierigkeiten. Schließlich gelang dieselbe durch Hydrolyse, bei der unter Ringspaltung eine Trimethylbutantricarbonsäure entstand, die sich mit synthetisch dargestellter *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure* als identisch erwies. Hiernach muß der ringförmige Ester *1,1,3-Trimethyl-4-ketopentamethylen-2,3-dicarbonsäureester* von der Formel IV. sein.

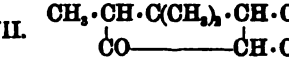
1,1,3-Trimethyl-4-ketopentamethylen-2,3-dicarbonsäureäthylester, $C_{14}H_{22}O_5$ (IV.). 45 g Dimethylbutantricarbonsäureester werden in 150 ccm Toluol gelöst und mit 7 g feinverteiltem Natrium erhitzt. Das Prod. wird unter Kühlung mit 50 g CH_3J versetzt und gekocht. Hellgelbes Öl. Kp_{60}. 200—205°. Siedet in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Behandelt man diesen Ester (20 g) mit PCl_5 (25 g), so entsteht *1,1,3-Trimethyl-4-chlorcyklopentendicarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}\cdot ClO_4$ (V.). Öl. Kp_{35}. 192—194°, der sich nicht reduzieren ließ. Hydrolysiert man den vorher beschriebenen Ester mit methylalkoh. KOH bei 0°, so entstehen mehrere

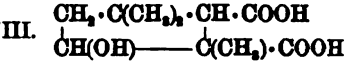
SS. nebeneinander. Zwei, mit Wasserdampf nicht flüchtige SS. (*A* und *B*) liefsen sich durch die verschiedene Löslichkeit in W. trennen, die dritte (*C*) ist mit Wasserdampf flüchtig. — (*A*) *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_6$ = HOOC·CH_2·$C(CH_3)_2$·CH(COOH)·$CH(CH_3)$·COOH (vergl. Einleitung). Kristalle aus HCl. F. 172—174°; sll. in W. Identisch mit der weiter unten beschriebenen synthetisch dargestellten S. — Ag-Salz, $C_{10}H_{12}O_6Ag_2$. Weifses, amorphes Pulver. Beim Kochen mit Acetylchlorid liefert die S. *Anhydrotrimethylbutantricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_5$ (VI.).

V. 

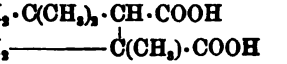
VI. 

Kleine Prismen aus Bzl.; F. 105—107°. — (*B*) *Säure* $C_{10}H_{16}O_6$ (Trans-*α,γ,γ*-Trimethylbutan-*α,β,δ*-tricarbonsäure?). Sandiges Pulver aus W.; F. 204° (erweicht bei 200°); wl. in W. — (*C*) *1,1,3,5-Tetramethyl-4-ketopentamethylen-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_5$ (VII.). (Die Erklärung der B. dieser Säure siehe im Original.) Farblose Prismen aus W.; F. 110°. *Oxim*, $C_8H_{13}(COOH)C:NOH$. Kristallinisches Pulver aus Methylalkohol + W. Erweicht bei 170°; F. 180° unter Zers. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$. Vierseitige, farblose Platten aus A.; F. 215—217° unter Zers.; swl. in sd. Wasser.

VII. 

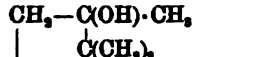
VIII. 

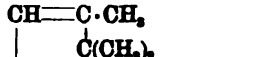
1,1,3-Trimethyl-4-hydroxypentamethylen-2,3-dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (VIII.) entsteht durch Reduktion des Trimethylketopentamethylendicarbonsäureesters mit Natriumamalgam und verd. A. Sirup; ll. in Wasser. — *Äthylester*, $C_{14}H_{24}O_5$. Öl. Kp_{20}. 194—196°. Die S. destilliert bei gewöhnlichem Druck bei 297—303° unter B. eines *Anhydrids* oder *Laktons*, $C_{10}H_{14}O_4$. Gelber Sirup. Erhitzt man die S. mit rauchender HJ-Säure u. rotem Phosphor auf 140—145° so entsteht *1,1,3-Trimethylpentamethylen-2,3-dicarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$ (IX.). Fast farbloser Sirup, der langsam kristallisiert. Destilliert bei 285—295° unter Umwandlung in das *Anhydrid der Trimethylpentamethylendicarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$. Hellgelbes Öl. Ag-Salz, $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$. *Methylester*, $C_{12}H_{20}O_4$. Öl. Kp_{12}. 145°.

IX. 

Aus 25 g Na in 300 g A., 113 g Cyanessigester und 128 g *β,β*-Dimethylakrylsäureester wurde die Na-Verb. des *α-Cyan-β,β-dimethylglutarsäureesters* dargestellt und mit 200 g *α*-Brompropionsäureester in Rk. gebracht. Hierbei entsteht anscheinend ein Gemisch von *α,γ,γ*-Trimethyl-*β*-cyanbutan-*α,β,δ*-tricarbonsäureester und *α,γ*-Dimethyl-*β*-cyanpropan-*α,β,γ*-tricarbonsäureester. Hydrolysiert man dies Estergemisch mit methylalkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zunächst eine Kaliumverb., die beim Kochen mit methylalkoh. Kalilauge *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,β,δ-tetracarbonsäure* liefert, und aus dem Rückstande der Mutterlaugen beim Erhitzen mit Salzsäure *Trans-α,γ-Dimethyltricarballylsäure*. Erstere S. $C_{11}H_{16}O_8$ wird durch das Cu-Salz gereinigt und bildet mkr. Prismen aus HCl; F. 186° unter Zers.; ll. in W. Erhitzt man diese S. auf 200°, so verliert sie CO_2 u. liefert *α,γ,γ-Trimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, HOOC·CH_2·$C(CH_3)_2$·CH(COOH)·$CH(CH_3)$·COOH, die mit der oben beschriebenen durch Spaltung erhaltenen Säure identisch ist. — *Trans-α,γ-Dimethyltricarballylsäure*, HOOC·CH(CH_3)·CH(COOH)·$CH(CH_3)$·COOH, bildet kleine Prismen aus W.; F. 203° unter Zers. in W. und Anhydrosäure. — $C_8H_8O_6Ag_2$. Weifses, amorphes Pulver. Die *Anhydrosäure* bildet mkr. Nadeln aus Chlf. + PAe. vom F. 112°. (J. Chem. Soc. London **89**. 778 bis 795. Mai. Manchester. Victoria-Univ.) POSNER.

William Henry Perkin jun. und **Jocelyn Field Thorpe**, *Versuche über die Synthese der Kampfersäure. V. Teil. Eine Synthese der Kampfersäure.* Die Vff. haben vor einiger Zeit (J. Chem. Soc. London **85**. 128; C. **1904**. I. 727) mitgeteilt, daſs aus der von ihnen dargestellen γ-Bromtrimethylpentamethylencarbonsäure mit KCN eine kleine Menge einer S. entsteht, deren Identität mit *i-Kampfersäure* schon damals vermutet wurde. Diese Identität wird jetzt sicher erwiesen. In derselben Arbeit wurde ein neutrales Nebenprod. erwähnt, das bei der Darst. des α-Kampfolaktons aus Ketodimethylpentamethylencarbonsäureester u. Magnesiummethyljodid entsteht. Dasselbe erwies sich jetzt als *Dihydroxyisopropyltrimethylcyklopentan* von der Formel I. und liefert mit Kaliumbisulfat den entsprechenden KW-stoff (II.), der groſse Ähnlichkeit mit Dipenten zeigt.

I. 

II. 

i-Kampfersäure entsteht in kleiner Menge, wenn man 10 g reines KCN in wenig W. löst, mit 6 ccm wasserfreier HCN vermischt und eine Lsg. von 20 g γ-Bromtrimethylpentamethylencarbonsäure in k. A. zusetzt, schüttelt u. nach nochmaligem Zusatz von je 5 g HCN u. KCN erhitzt. — *Dihydroxyisopropyltrimethylcyklopentan*, $C_{11}H_{22}O_2$ (I.), bildet Kristalle aus PAe. F. 79—80°. Kp_{30}. 170—180°; ll. in A., Ä., Bzl. und PAe.; l. in h. W. Diese Verb. stellt die Trans-Modifikation dar, während das den Kristallen ursprünglich anhaftende Öl die Cis-Modifikation ist. Kp_{20}. 177°. Riecht pfefferminzartig. Beide Verbb. liefern beim Kochen mit gepulvertem Kaliumbisulfat *Isopropenyltrimethylcyklopenten*, $C_{11}H_{18}$ (II.). Öl. Kp_{754}. 177—179°. Riecht nach Citronen. (J. Chem. Soc. London **89**. 795—802. Mai. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

E. Jungfleisch und **H. Leroux**, *Über die Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi.* Fällt man aus dem konz. Toluolauszug der Blätter von Palaquium Treubi in der Siedehitze durch A. den KW-stoff der Gutta aus, dampft das Filtrat zur Trockne und erschöpft den Rückstand so lange mit sd. A., bis die Lsg. sich beim Erkalten nicht mehr trübt, so hinterbleibt das *Paltreubin*, $C_{30}H_{50}O$, welches man durch Kristallisation aus sd. Bzl. reinigt. Farblose, klinorhombische Nadeln (WYROUBOW), F. 260°, sublimiert bei 230° in langen Prismen, optisch-inaktiv, l. in h. Bzl. u. Toluol, fast unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Ist isomer mit den Amyrinen, liefert bei 24-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 175° ein Gemisch von α- u. β-Paltreubylacetat, welches durch Kristallisation aus Ä. getrennt werden kann. — *α-Paltreubylacetat*, $C_{30}H_{49}OCOCH_3$, klinorhombische Prismen aus Bzl., F. 235°, leichter l. in Ä., optisch-inaktiv, liefert beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge *α-Paltreubylalkohol*, $C_{30}H_{49}OH$, Nadeln aus Bzl., F. 190°, optisch-inaktiv. — *β-Paltreubylacetat*, $C_{30}H_{49}OCOCH_3$, farblose, klinorhombische, von denen des α-Acetats verschiedene Prismen aus Bzl., F. 290°, swl. in Ä., liefert beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge *β-Paltreubylalkohol*, $C_{30}H_{49}OH$, Nadeln aus Bzl., F. 295°, sublimiert bei 270—275° in prismatischen Nadeln, wl. in h. Bzl., fast unl. in k. Bzl., swl. in den übrigen Lösungsmitteln.

Der β-Paltreubylalkohol ist in der Rohgutta der Blätter von Palaquium Treubi nicht enthalten. Er ist identisch mit einem Naturprod. der Blätter von Palaquium gutta und Palaquium borneense und mit einem Alkohol, welchen Vff. aus den bei der technischen Reinigung der Blättergutta abfallenden Prodd. isoliert haben. — Das Paltreubin ist nach Ansicht der Vff. ein einheitlicher Alkohol, der sich bei der Esterifizierung durch Essigsäureanhydrid isomerisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1218—21. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

C. Paal u. **Erich Weidenkaff**, *Über asymmetrisches Diphenyläthylenoxyd und Diphenyläthylenglykol.* Das von KLAGES (S. 53) aus *asymm.* Diphenylchlorhydrin und Natriumalkoholat gewonnene *1,1-Diphenyläthylenoxyd* läßt sich auch durch Lösen von 1 Tl. *Aminomethyldiphenylcarbinol* (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1686; C. **1905**. I. 1534) in 15 Tln. W., Eintragen von 0,3 Tln. $NaNO_2$ und 15 Minuten langes Kochen unter Zutropfen verd. Essigsäure darstellen:

$$(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2(NH_2) + HNO_2 = (C_6H_5)_2C(O)CH_2 + N_2 + 2H_2O.$$

Vff. erhielten das Oxyd aus PAe. in großen, wasserklaren Tafeln vom F. 54 bis 55°; kleine Mengen desselben destillieren oberhalb 300° völlig unverändert über; es ist in k. W. fast unl., wird aber von sd. PAe. und den meisten anderen organischen Solvenzien leicht gelöst. — Das bei der oben formulierten Rk. erwartete *1,1-Diphenylglykol* bildete sich aus Phenylmagnesiumbromid und *Glykolsäureester*:

$$HO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + 2C_6H_5\cdot MgBr =$$
$$C_2H_5O\cdot MgBr + HO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OMgBr \longrightarrow HO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH.$$

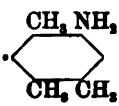
Hierbei mußte der Ester zur eisgekühlten GRIGNARDschen Lsg. langsam zugegeben werden, da die erste Rk. ziemlich heftig verläuft; dann wurde noch 1 Stde. gekocht und aus dem mit Eis + verd. HCl zers. Prod. das gleichzeitig entstandene Diphenyl durch längeres Destillieren im Wasserdampfstrom entfernt. Das nur sehr schwer flüchtige Glykol kristallisierte aus viel W. in Nadeln; F. 121°; ll. in h. A., Ä., Chlf., Bzl.; in kleinen Mengen unzers. destillierbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2062—63. 16/6. [30/5.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

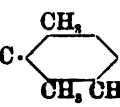
E. Noelting und **P. Gerlinger**, *Über den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Nüance des Malachitgrüns.* Über den Einfluß, welchen Substituenten in dem nicht amidierten Kerne des *Malachitgrüns*, $C_6H_5\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$, auf seine Nuance ausüben, liegen Beobachtungen für die NO_2- und OH-Gruppe in der o-, m-, u. p-Reihe vor, während bei anderen Gruppen (CH_3, Cl, SO_3H, COOH, COOR) bisher nur wenige Vertreter dargestellt sind. Die Vff. haben die vorhandenen Lücken ergänzt, ferner die OCH_3-Derivate dargestellt und die Nüance der erhaltenen Farbstoffe verglichen. Im allgemeinen verschiebt der Substituent, wie bei den NO_2-Verbb., in o-Stellung die Nuance nach Blau, in p-Stellung nach Gelb und läßt sie in m-Stellung unverändert. Den geringsten Einfluß übt OCH_3 aus. Halogen in o-Stellung wirkt stärker bläuend als NO_2 u. CH_3, dessen Einfluß nicht bedeutend, aber erheblicher als OCH_3 ist.

Methylderivate. Aus 5 g o-Toluylaldehyd, 11 g Dimethylanilin, 9 ccm konz. HCl u. einer Lsg. von 10 g wasserfreiem $ZnCl_2$ in absol. A. wurde das *4¹,4³-Tetramethyldiamino-2³-methyltriphenylmethan*, $C_{34}H_{28}N_2$, erhalten; Nädelchen aus A., F. 102—103°, sl. in h. A., ll. in Bzl., Toluol, Ä., Aceton, Lg., Chlf. und CS_2. Die Leukobase wurde durch PbO_2 zu einem Farbstoff oxydiert, dessen $ZnCl_2$-Doppelsalz ein braunviolettes Pulver oder grüne, bronceglänzende, beim Erhitzen sich braun färbende Kristalle bildet. Die blaue, wss. Lsg. des Farbstoffes wurde durch Mineralsäuren gelb. Das Carbinol wurde durch NH_3 erst nach einiger Zeit gefällt. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff ein Grünblau. — Durch Diazotieren des Kondensationsprod. von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit m-Toluidin u. Ersatz der Diazogruppe durch H wurde ein schmutziggelbes, nicht kristallisierendes Pulver erhalten, das mit PbO_2 einen dem aus der reinen Base gewonnenen, sehr ähnlichen Farbstoff lieferte. — Das aus o-Toluylsäure u. Dimethylanilin mittels $POCl_3$ gewonnene Kondensationsprod. gab beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 115—120° in geringer Menge

den oben beschriebenen Farbstoff, aus dem durch Reduktion mit Zn u. Essigsäure eine kristallisierende Leukobase nicht erzielt wurde. — Beim Erwärmen der kons., schwefelsauen Lsg. der Leukobase mit Oleum von 25% Anhydridgehalt entstand ihre *p-Sulfosäure*, die als Ba-Salz isoliert wurde. — $Ba(C_{24}H_{27}O_3N_2S)_2 + 8H_2O$. Hellblaue Blättchen, färbt sich an der Luft rasch grün. — Der der Leukobase entsprechende Farbstoff färbte Seide mit der gleichen Nüance an, wie das nicht sulfonierte Prod. — 20 g m-Toluylaldehyd, 50 g Dimethylanilin und 36 ccm HCl gaben in alkoh. Lsg. beim Erhitzen auf 120—130° das *4¹,4²-Tetramethyldiamino-3³-methyltriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}N_2$. Nädelchen aus A., F. 84—85°; ll. in h. A., weniger in der Kälte; sll. in Ä., Aceton, Bzl., Toluol, Lg., CS_2 u. Chlf.; die Lsgg. in verd. Mineralsäuren sind farblos. — Der durch PbO_2 erhaltene Farbstoff löste sich in W. mit blaugrüner Farbe und gab auf der Faser ein Grün. — $ZnCl_2$-Salz des Farbstoffes. Kupferrote, glänzende Körner. — Die Leukobase gab bei der Sulfonierung ein Gemenge von Mono- und Disulfosäuren. Die aus diesem erhaltenen Farbstoffe ziehen auf Seide mit derselben Nüance wie das nicht sulfonierte Prod.

Der aus dem *4¹,4²-Tetramethyldiamino-4³-methyltriphenylmethan* (HANZLIK, BIANCHI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1287; C. **99**. I. 1277) erhaltene Farbstoff färbt gelbstichig grün. — Die *m-Sulfosäure* der Leukobase wurde als Na-Salz isoliert. — $Na \cdot C_{24}H_{27}N_2O_3S + 2^1/_2H_2O$. Silberglänzende, weiche Blättchen. — Der aus der Sulfosäure dargestellte Farbstoff färbte Seide und Wolle in derselben Nuance wie das nicht sulfonierte Prod. — Durch Diazotieren der Leukobase I. (NOELTING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3134) in verd. H_2SO_4, Eintragen der Diazolsg. in eine Lsg. von Zinnoxydnatron u. Erwärmen auf ca. 80° wurde ein graugrüner, amorpher Körper erhalten, der durch PbO_2 zum Farbstoff oxydiert wurde. Dieser gab bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure die *Leukobase* II. in weifsen Flocken,

I. $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2HC \cdot$ 

II. $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2HC \cdot$ 

die sich an der Luft allmählich schmutziggrau färbten. — Die blaue, wss. Lsg. des Farbstoffs wurde auf Zusatz von Mineralsäuren gelb und durch NH_3 unter Abscheidung des Carbinols allmählich entfärbt. Der Farbstoff färbt etwas blaustichiger als o-Methylmalachitgrün. — $ZnCl_2$-Doppelsalz des Farbstoffs. Dunkelrotes Pulver, das beim Reiben Cu-Glanz annimmt.

Chlorderivate. Das aus o-Chlorbenzaldehyd, Dimethylanilin, kons. HCl u. absol.-alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. erhaltene *4¹,4²-Tetramethyldiamino-2³-chlortriphenylmethan* (DRP. 94126), $C_{23}H_{25}N_2Cl$, bildete glänzende, bei 145—146° schm. Nadeln; zwl. in A. u. Ä., ll. in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Der entsprechende Farbstoff, *Setocyanin*, gab ein dunkelbraunes $ZnCl_2$-Salz, dessen blaue Lsg. durch Mineralsäure grüngelb wurde, u. färbte die Faser grünstichig Blau. — Bei 1-stdg. Erwärmen der Leukobase in Chlf. mit Chlorsulfosäure auf dem Wasserbade wurde die zugehörige *Sulfosäure* erhalten. — Ca-Salz. Nadeln. — Der Farbstoff der Sulfosäure zieht mit etwas blauerer Nüance auf der Faser als das nicht sulfonierte Prod. — 12-stdg. Kochen von m-Chlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin, kons. HCl und wenig A. gab das *4¹,4²-Tetramethyldiamino-3³-chlortriphenylmethan*, $C_{23}H_{25}N_2Cl$; Nädelchen aus A., F. 112°; ll. in Ä., Bzl., Lg., Aceton und Chlf., schwerer in A. Die Nüance des entsprechenden Farbstoffs ist der des Malachitgrüns ähnlich. — Das aus p-Chlorbenzaldehyd, Dimethylanilin, kons. HCl u. absol.-alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. dargestellte *4¹,4²-Tetramethyldiamino-4³-chlortriphenylmethan*, $C_{23}H_{25}N_2Cl$, schm. bei 98—99° [KÄSWURM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 742): F. 142—143°]. — Der durch PbO_2 bei 40° erhaltene Farbstoff gab eine blaustichig grüne Lsg., die mit Mineral-

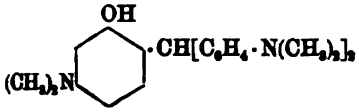
säuren in Orange umschlug, und erzeugte auf der Faser ein gelbstichiges Grün. $ZnCl_2$-Doppelsalz. Granatrotes Pulver.

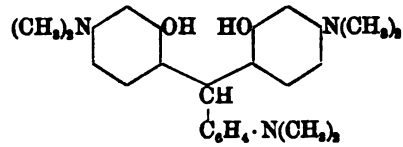
Methoxylderivate. Das aus Salicylsäuremethyläther, Dimethylanilin, konz. HCl u. A. erhaltene *4¹,4³-Tetramethyldiamino-2³-methoxytriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}ON_2$, kristallisierte aus A. in glänzenden Nädelchen, F. 146°; sl. in h. A., weniger in der Kälte, zwl. in Ä., leichter in Lg., l. in Bzl., Toluol, Aceton, CS_2 und Chf. — Die grüne Lsg. des entsprechenden Farbstoffes wurde durch Mineralsäuren orangefarben; durch NH_3 wurde sie unter Ausscheidung des Carbinols entfärbt. Auf der Faser wurden sehr wenig blaustichig grüne Töne erzeugt. — $ZnCl_2$-Doppelsalz. Dunkelrotbraunes Pulver. — Die aus der Leukobase in konz.-schwefelsaurer Lsg. durch Oleum von 25% Anhydridgehalt gewonnene *o-Methoxyleukomalachitgrünsulfosäure* wurde als Na-, bezw. NH_4-Salz isoliert. — Na-Salz. Weifse, perlmutterglänzende Blättchen. — $C_{24}H_{27}ON_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4 + H_2O$. Nädelchen. — Der Farbstoff zeigte die Nüance des nicht sulfonierten Prod. — Analog dem Salicylaldehydmethyläther gab der m-Methoxybenzaldehyd das *4¹,4³-Tetramethyldiamino-3³-methoxytriphenylmethan*, $C_{24}H_{28}ON_2$; glänzende Blättchen aus Alkohol, F. 123°, zl. in Alkohol und Ä., ll. in Bzl., Toluol, Aceton, CS_2 und Chlf. — Das $ZnCl_2$-Doppelsalz des aus der Leukobase gewonnenen Farbstoffes bildet kupferrote Körner, deren grüne Lsg. durch Mineralsäuren orangefarben wurde. Der Farbstoff erzeugte grüne Töne. — Zur Darst. des *4¹,4³-Tetramethyldiamino-4³-methoxytriphenylmethans*, $C_{24}H_{28}ON_2$, wurden Anisaldehyd, Dimethylanilin, konz. HCl u. A. zunächst 12 Stdn. auf dem Wasserbade und dann 10 Stdn. auf 110—120° erhitzt. Nädelchen aus A., F. 105°, ll. in A., sll. in Ä., Bzl., Toluol, Lg., CS_2 und Chlf. — Der bei 40° gewonnene Farbstoff wurde aus seiner Lsg. durch NaCl in stahlblauen Kristallblättchen gefällt; die wss. Lsg. wird mit Mineralsäuren karminrot. Auf der Faser erzeugt er etwas trübe, grüne Töne. — Die aus der Leukobase mittels rauchender H_2SO_4 dargestellte *m-Sulfosäure des p-Methoxyleukomalachitgrüns* wurde als Na- u. Ba-Salz isoliert. — $C_{24}H_{27}ON_2 \cdot SO_3Na + 8H_2O$. Silberglänzende, weiche Blättchen. — $Ba(C_{24}H_{27}ON_2 \cdot SO_3)_2 + 7H_2O$. Kristallinisch. — Der zugehörige Farbstoff gab die gleiche Nüance wie das nicht sulfonierte Prod.

Sulfoderivate. Die o- u. p-Sulfosäure des Malachitgrüns sind bekannt. — Zur Darst der m-Säure wurde das durch Reduktion des m-Nitroleukomalachitgrüns mit Zinkstaub + HCl erhaltene *m-Aminoleukomalachitgrün* in verd. H_2SO_4 diazotiert u. die mit SO_2 gesättigte Diazolsg. mit Cu gekocht, die hierbei in geringer Menge als gelbes Pulver gewonnene *Leukomalachitgrün-m-sulfinsäure* in ammoniakalisch-wss. Lsg. durch Permanganat zur *Sulfosäure* oxydiert und die letztere in wss. Lsg. mit Essigsäure und PbO_2 in den Farbstoff, ein tiefgrünes Pulver, übergeführt. Die Ausbeute war eine sehr schlechte. Der Farbstoff gab auf der Faser ein dem Malachitgrün ähnliches Grün. Seine verd., wss. Lsg. wurde durch Alkalien ohne Carbinolausscheidung entfärbt. Er war vermutlich die *Malachitgrün-m-sulfosäure*. Die Leukobase verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2041—53. 16/6. [28/5.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

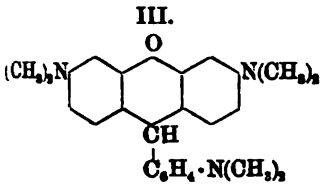
E. Noelting u. P. Gerlinger, *Über o-hydroxylierte Triphenylmethanderivate.* Durch 6—7-stünd. Erwärmen von 12 g MICHLERschem Hydrol mit 6,1 g Dimethyl-m-aminophenol, 3,7 ccm konz HCl und etwas A. auf dem Wasserbade wurde das *4¹,4³,4⁵-Hexamethyltriamino-2³-oxytriphenylmethan* (I.) erhalten. Weifse, an der Luft sich rötende Nädelchen, schm. bei 172—174° unter Zers.; ll. in A., Ä. und den übrigen Solvenzien; läfst sich nur sehr unvollkommen zu einem blauen Farbstoff oxydieren. — *Acetylverb.* $C_{25}H_{30}ON_2 \cdot C_2H_3O$. Nädelchen aus A. unter Zusatz von etwas Zinkstaub, schm. bei 171—173° unter Zers.; färbt sich an der Luft, schneller als die nicht acetylierte Base, blafsviolett. Sie wird durch PbO_2 zu einem Farb-

stoff oxydiert; das dunkelviolette Chlorzinkdoppelsalz des letzteren löst sich in W. mit violettstichiger, blauer Farbe, die mit Mineralsäuren in Orange umschlägt. Das Pikrat ist ein violettblaues, in W. wl. Pulver. Der Farbstoff erzeugt auf der Faser ein violettstichiges Blau. — Durch 5-stünd. Erhitzen von 25 g Dimethyl-m-aminophenol in A., 50 ccm kons. HCl und 13,6 g Dimethyl-p-aminobenzaldehyd wurde das *4¹,4²,4³-Hexamethyltriamino-2¹,2³-dioxytriphenylmethan* (II.) dargestellt;

I. 

II. 

an der Luft sich rötende Nädelchen, schm. bei ca. 175° unter Wasserabspaltung, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in verd. A. Die mit PbO_2 in Eg. erhaltene Farbstofflsg. war prachtvoll blau und rot dichroitisch und gab nach dem Verdünnen mit W. ein violettstichiges Blau. — *Diacetylverb.*, $C_{35}H_{39}O_2N_3(C_2H_3O)_2$. Blafsroter, amorpher Nd., färbt sich an der Luft allmählich blau. Der aus ihr durch Oxydation erhaltene Farbstoff gab ein violettes Chlorzinkdoppelsalz, dessen blaue wss. Lsg. mit Mineralsäuren orange wird, und erzeugte auf der Faser ein ziemlich stark violettes Blau. — Durch 6-stünd. Erwärmen der zuletzt beschriebenen Leukobase mit kons. H_2SO_4 auf dem Wasserbade und Fällen der auf Eis gegossenen und mit etwas Zinkstaub reduzierten Lsg. mit NaOH, wurde die stark blaurot gefärbte, in verd. NaOH unl. *Verb.* $C_{25}H_{29}ON_3$ (III.) erhalten, die sich infolge ihrer grofsen Lichtempfindlichkeit nicht kristallisieren liefs. — Durch 2-stünd. Erhitzen der Pyronverb. mit kons. H_2SO_4 auf 150° und Fällen der auf Eis gegossenen Lösung mit NH_3 wurde die *Carbinolbase* als dunkelroter Körper gewonnen, der beim Erwärmen grün bronceglänzend wurde; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit fuchsinroter Farbe; die gelbroten Lsgg. in Mineralsäuren fluoreszieren stark. — $ZnCl_2$-Doppelsalz. Dunkelgrünes Pulver. — Der Farbstoff gab auf der Faser ein blaustichiges Rot. Diese Verb. ist ein Dimethyl-p-aminoderivat des Rosamins. Der Eintritt dieser Gruppe in das Rosamin verändert die Nüance erheblich weniger als beim Malachitgrün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2053—56. 16/6. [28/5.] Mülhausen i/E. Chemieschule.) SCHMIDT.

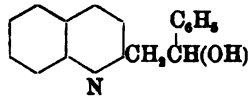
III. 

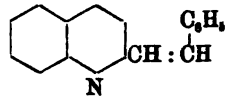
E. Noelting u. **V. Kadiera**, *Über Phenylessigsäureketonfarbstoffe. Trioxydesoxybenzoin und Derivate.* Durch Kondensation des Pyrogallols mit Eg. in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 150° haben NENCKI und SIEBER (J. f. pr. Chem. [2] **23**. 538) das Gallacetophenon dargestellt. In gleicher Weise wurden das Trioxybenzophenon (Alizaringelb *A*) aus Pyrogallol u. Benzoesäure und das Hexaoxybenzophenon aus Pyrogallol u. Gallussäure erhalten (DRP. 49149. 50238. 54661). Nach dem gleichen Verf. haben die Vff. Pyrogallol und Phenylessigsäure zum *Phenylgallacetophenon* kondensiert. Dieses, sowie sein Oxim, seine Isonitroso-, Diisonitrosoverb. und das entsprechende Diketon sind Beizenfarbstoffe. Das Keton und das Diketon geben auf mit Al_2O_3 gebeister Baumwolle gelbstichige (olivorange) Ausfärbungen. Durch Einführung der Nitrosogruppen geht der gelbstichige Ton in einen grünstichigen über, der sich mit der Vermehrung der Nitrosogruppen in seiner Nuance u. Farbkraft steigert. Analog verhalten sich die Farbstoffe auf gechromter Wolle; das Keton färbt oliv, das Diisonitrosoketon grünstichig oliv an. — Durch Erhitzen von

10 g Pyrogallol mit 12 g Phenylessigsäure und 10 g $ZnCl_2$ auf 150° wurde das *Phenylgallacetophenon* (*Trioxyphenylbenzylketon*, *Trioxydesoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, erhalten. Hellgelbe Pyramiden aus A., F. 140—142°; wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. Die gelbe Lsg. in verd. KOH wird beim Erwärmen rot. Aus der hellgelben Lsg. in konz. H_2SO_4 wird es durch W. unverändert gefällt. — *Oxim*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$, aus der wss. Lsg. des Ketons durch Hydroxylaminchlorhydrat u. K_2CO_3 dargestellt; hellgelbe Nadeln aus W., F. 166°; ll. in h. W., A., Ä., Bzl. u. Eg., swl. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, etwas grünstichiger Farbe. Die Lsg. in verd. KOH färbt sich zuerst gelb, dann schnell grün u. beim Stehen oder Erwärmen rot. — Aus dem Keton wurde in wss. NaOH durch $NaNO_2$ und verd. HCl oder in äth. Lsg. durch Amylnitrit u. verd. HCl das *Isonitrosoderivat*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, erhalten. Hellgelbe Würfel aus W., F. 144°, l. in sd. W., A., Ä., Eg., Bzl. und Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die grüngelbe Lsg. in verd. KOH färbt sich beim Erwärmen oder Stehen schmutziggelb unter Abscheidung eines grünen Nd. — Das Oxim in verd. NaOH gelöst, gab mit $NaNO_2$ in W. und verd. H_2SO_4 das *Diisodinitrosoderivat*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$; Kristalle aus A., F. 168°, swl. in w. W., ll. in A. und Eg., schwerer in Ä., Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die gelbe Lsg. in verd. KOH ändert sich nicht beim Erwärmen oder Stehen. — Das aus der Diisonitrosoverb. durch 1-stündiges Kochen mit Wasser und verd. HCl dargestellte *Trioxybenzil*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, kristallisierte aus W. in Nadeln vom F. 143°; ll. in h. W., A., Ä., Eg., Bzl., Chlf. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, die in verd. KOH grünstichig gelb gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2056 bis 2060. 16/6. [28/5.] Mülhausen i/E. Chemieschule.) SCHMIDT.

Alfred Benrath, *Über Synthesen im Sonnenlicht.* (Vorl. Mitteil.; vgl. KLINGER, LIEBIGs Ann. **249**. 237; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1214; C. **89**. I. 103; **98**. II. 31.) Aus *Benzil* u. *Aldehyden* entsteht im Sonnenlicht *Benzilbenzoin*, $2C_6H_5COCOC_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$; Kriställchen, zers. sich b. Aufl. in Lösungsm. Der Aldehyd nimmt hier nicht an der Synthese teil, er wirkt nur reduzierend; am kräftigsten wirkt Salicylaldehyd, dann Benzaldehyd, Isobutyraldehyd und Anisaldehyd, einige andere Aldehyde wirken gar nicht. — Aufbauend wirkt der Aldehyd bei folgenden Verss. im Sonnenlicht: Einw. von Benzaldehyd auf Chinolin; es entsteht *N-Benzoyldihydrochinolin*, $C_{16}H_{13}ON$ (I.); weiße Kriställchen, F. 200°, er-

I.

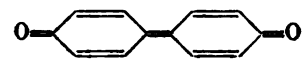
II. 

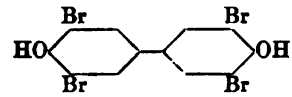
III. 

starrt nach dem Schmelzen zu einer gelben, harzartigen M., ist unl. in W., Alkalien, Säuren u. organischen Lösungsmitteln. Bei 10-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 140° entstehen Benzoesäure und eine braungrüne, in SS. ll. Substanz; mit Alkalien entsteht eine Base, die sich leicht wieder zu Chinolin oxydiert. — Aus Benzaldehyd u. Chinaldin entsteht *Phenyloxyäthylchinolin*, $C_{17}H_{15}ON$ (II.); Kristalle (aus A.), F. 131°, unl. in W., Ä., Lg., l. in A. u. Bzl., l. in verd. Säuren mit gelber Farbe, wird aus diesen Lsgg. durch Alkali wieder gefällt, geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Benzylidenchinaldin* (III.) (farblose Nadeln aus A., F. 100°) über; beim Sieden zerfällt es einerseits in Benzylidenchinaldin u. W., andererseits in Benzaldehyd und Chinaldin. — Die Salze sind verhältnismäßig schwer löslich, besonders das Nitrat, hellgelbe, federförmige Kristallaggregate, F. 153°. — $(C_{17}H_{15} \cdot NOH)_2PtCl_6$; F. 232°. — Aus Benzaldehyd u. Zimtsäure entsteht *Dibenzoyl-*

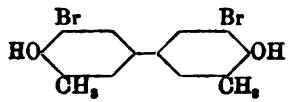
diphenylbutan, $C_{30}H_{26}O_2$ = $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; mkr. Nädelchen (aus Bzl.), F. 270°, unl. in W., Ä., A., Lg., Säuren u. Basen, l. in Bzl., Chlf. u. Eg., färbt sich mit P_2O_5 in Bzl. zuerst rot, dann braun. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 383—89. 14/4. Königsberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

James Moir, *Die Konstitution des Cörulignons (Cedrirets). (Vorläufige Notiz.)* Man hat nach der Auffassung LIEBERMANNs, HOFMANNs und anderer *Cörulignon* bisher als *Tetramethoxyldiphenochinon* betrachtet u. danach verschiedenen anderen analogen Verbb. entsprechende Formeln erteilt. In neuerer Zeit haben nun jedoch WILLSTÄTTER und KALB (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1232; C. **1905**. I. 1249) das *Diphenochinon* (I.) selbst erhalten und von Cedriret in seinen Eigenschaften völlig verschieden gefunden. Vf. findet, daſs das *Diphenochinhydron* von WILLSTÄTTER u. KALB seinen Eigenschaften nach als die Muttersubstanz des Cedrirets aufgefaſst werden könnte. Es ist jedoch fraglich, ob diese Verb. wirklich ein einfaches Chinhydron aus Diphenochinon und Diphenol ist; manche ihrer Rkk. deuten auf ein höheres Mol.-Gew. und höheren Sauerstoffgehalt, als die Formel $C_{24}H_{16}O_4$ verlangt. Vf. hat das *„Tetrabromdiphenochinon"* von MAGATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 226) näher untersucht. Es ist vollkommen verschieden von dem wahren Körper dieser Konstitution, den Vf. aus Tetrabromdiphenol (II.) durch Oxydation erhalten

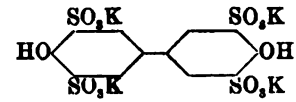
I. 

II. 

hat. MAGATTIs Verb. hat geringeren Bromgehalt, als der Formel $C_{12}H_4O_2Br_4$ entspricht. Vf. hat noch zwei weitere analoge Verbb. des Cedrirets untersucht, die durch Oxydation der Diphenole:



und:

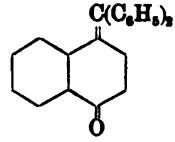


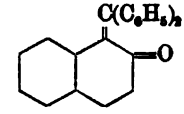
erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 110—11. 12/4.) POSNER.

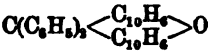
E. Séverin, *Über die Dimethyl- und Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäuren und ihre Derivate. Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus Dimethylanilin und Dibromphtalsäure-1,2,3,6 von GUARESCHI in Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2, citronengelbe Blättchen aus A., F. 249°, unl. in k. W., wl. in h. W., zl. in A., weniger in Holzgeist; Ausbeute 70%. — *Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesessigsäureanhydrid*, $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, durch zweistündiges Erhitzen von 1 Tl. S. mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, Blättchen aus h. Bzl. und h. A., F. 195°. — *Methylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus dem vorhergehenden Anhydrid u. Natriummethylat, weiſse, stark lichtbrechende Kristalle, F. 180°. — *Äthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, weiſse Nadeln, F. 173°. — *Nitrosoderivat*, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO) \cdot N(CH_3)_2$, durch Einw. von $NaNO_2$ auf die essigsaure Lsg. der S., gelbe Nadeln, F. 165°. — *Dimethylaminobenzyldibrombenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, durch Reduktion der Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure mittels Zn und HCl, kristallisiert sehr schwer, F. 253°; Ausbeute 30%. — *Dimethylaminodibromanthrachinon*, $C_6H_2Br_2{<}(CO)_2{>}C_6H_2N(CH_3)_2$, durch dreistündiges Erhitzen der Dimethylaminobenzyldibrombenzoesäure mit 66er H_2SO_4, rotbronzene Nadeln, F. 218°.

Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäure, $COOH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Dibromphtalsäure und Diäthylanilin in Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2, gelbe Blättchen, F. 221°. — *Gemischtes Anhydrid*, $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, weiße Blättchen, F. 159°. — *Methylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, lichtbrechende Kristalle, F. 186°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1274—76. [5/6.*].)
DÜSTERBEHN.

George William Clough, *Kondensation von Benzophenonchlorid mit α- und β-Naphtol.* Durch Erhitzen von α-Naphtol mit Benzophenonchlorid entsteht *Di-α-hydroxynaphtyldiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C : (C_{10}H_6OH)_2$, während β-Naphtol *Di-β-naphtoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C : (OC_{10}H_7)_2$, liefert. Mit α-Naphtolnatrium oder α-Naphtol in PAe. gibt Benzophenonchlorid ein inneres *Anhydrid des α-Naphtyldiphenylcarbinols* von der chinoiden Formel I. und β-Naphtolnatrium eine analoge Verb. II. Benzophenon selbst gibt dagegen mit α-Naphtol *α-Oxydinaphtyldiphenylmethan* (III.).

I. 

II. 

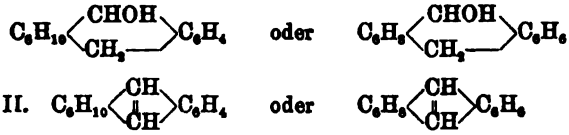
III. 

Erhitzt man 23,7 g Benzophenonchlorid mit 28,8 g α-Naphtol 15 Stunden auf 100°, so entsteht *Di-α-hydroxynaphtyldiphenylmethan*, $C_{33}H_{24}O_2$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 209—210°; ll. in Ä., Chlf., Bzl.; zwl. in A.; wl. in PAe.; l. in NaOH mit brauner Farbe u. blauer Fluoreszenz. — *Diacetylverb.*, $C_{37}H_{28}O_4$. Weiße Nadeln aus Aceton. F. 202,5°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{47}H_{32}O_4$. Farblose Kristalle aus Eg. F. 169°. — *Anhydro-α-naphtyldiphenylcarbinol*, $C_{33}H_{16}O$ (I.). Aus 28,8 g α-Naphtol mit einer Lsg. von 23,7 g Benzophenonchlorid in 300 g PAe. beim Kochen oder aus einer alkoh. Lsg. (200 ccm) von 2,3 g Na, 14,4 g α-Naphtol und 11,8 g Benzophenonchlorid. Gelbe Prismen aus Aceton. F. 180,5—181°; unl. in W. und Alkali; ll. in Bzl., A., Chlf.; zwl. in Ä. und PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, in HCl mit rotvioletter Farbe. — *α-Oxydinaphtyldiphenylmethan*, $C_{33}H_{22}O$ (III.). Ein Gemisch von 18,2 g Benzophenon, 28,8 g α-Naphtol und 10 g Chlorzink wird auf 150° erhitzt. Farblose Nadeln aus A. oder Bzl. F. 273°; unl. in W. und Alkali; wl. in A. und Ä.; sll. in Bzl. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg. mit grüner Fluoreszenz.

Di-β-naphtoxydiphenylmethan, $C_{33}H_{24}O_2$. Aus 23,7 g Benzophenonchlorid und 28,8 g β-Naphtol in 300 g sd. Xylol (16 Stdn.). Farblose, prismatische Kristalle aus A. F. 137°; unl. in W. und Alkali; ll. in Ä. und Bzl.; wl. in k. A. Zerfällt bei der Hydrolyse in Benzophenon und β-Naphtol. — *Anhydro-β-naphtyldiphenylcarbinol*, $C_{33}H_{16}O$ (II.). Aus 2,3 g Na in A., 14,4 g β-Naphtol und 11,8 g Benzophenonchlorid bei 100°. Rote Nadeln aus Eg. F. 194°; unl. in W.; l. in Ä., A. und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 oder HNO_3 mit tiefgrüner Farbe. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 109. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 771—78. Mai. London. Birkbeck College.)
POSNER.

Marcel Godchot, *Über einige Hydroanthracenderivate.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 250; C. **1905**. I. 679.) *Oktohydroanthranol* (I.), durch Einw. von Na und absol. A. auf Hexahydroanthron, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus A., F. 81—82°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, geht bei der Dest., selbst unter vermindertem Druck, unter Verlust von W. in β-Hexahydroanthracen über, ebenso beim Kochen der alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen konz. HCl oder beim Erhitzen mit Essigsäure- oder Benzoesäureanhydrid, bezw. Acetyl- oder Ben-

zoylchlorid. — *Phenylurethan des Oktohydroanthranols*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot OC_{14}H_{17}$, farblose Nadeln aus Aceton, F. 151—152°. — *β-Hexahydroanthracen*, $C_{14}H_{16}$ (II.), farb-



lose Tafeln, F. 66,5°, Kp. 303—306°, unl. in W., ll. in h. A., Eg. u. Bzl. zu schön blau fluoreszierenden Fll., isomer mit dem Hexahydroanthracen von GRAEBE und LIEBERMANN, $C_6H_8<(CH_2)_2>C_6H_4$ oder $C_6H_8<(CH_2)_2>C_6H_8$, welches *γ-Hexahydroanthracen* genannt werden könnte. Das *β*-Hexahydroanthracen liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Dihydrooxanthranol, $C_{14}H_{12}O_2$, addiert in Eg.- oder Chlf.-Lsg. 2 At. Br oder Cl unter B. von Halogenderivaten der Formel $C_6H_{10}<(CHX)_2>C_6H_4$ oder $C_6H_8<(CHX)_2>C_6H_8$, die mit dem Dibrom-, bezw. Dichloroktohydroanthracen, den Derivaten von $C_{14}H_{12}$, identisch sind.

γ-Tetrahydroanthracen, $C_6H_8<(CH_2)_2>C_6H_4$, durch einstündiges Kochen von Dihydro-*β*-oxanthranol mit 4 Tln. HJ, D. 1,7, farblose Tafeln, F. 101°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln ohne Fluoreszenz, regeneriert bei der Oxydation mittels CrO_3 das Dihydro-*β*-oxanthranol, bildet bei der Einw. von Cl oder Br bei gewöhnlicher Temperatur *γ*-Substitutionsprodukte. — *γ-Dibromtetrahydroanthracen*, $C_6H_8<(CHBr)_2>C_6H_4$, schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 169°, gibt an wss. oder alkoh. Natronlauge bei 250° kein Brom ab, regeneriert bei der Oxydation mittels CrO_3 Dihydro-*β*-oxanthranol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1202—4. [28/5.*].)

DÜSTERBEHN.

C. Liebermann, *Zu Herrn Lagodzinskis Bemerkung zum 1,4-Anthrachinon.* Da die Abhandlung von LAGODZINSKI (S. 55) den Anschein erwecken könnte, als ob Vf. durch die auf seine Veranlassung ausgeführte Dissertation DIENELS unbefugt in ein fremdes Arbeitsgebiet eingedrungen wäre, legt Vf. seine Berechtigung zur Stellung des betreffenden Themas wie folgt dar: LAGODZINSKI hat seinerzeit das 1,2-Anthrachinon aus dem von LIEBERMANN und HÖRMANN 1879 entdeckten *β*-Anthrol über die Nitroso- und Aminoverb. erhalten; die hierbei angewandte Methode rührt von STENHOUSE und GROVES her, die auf diesem Wege seinerzeit das *β*-Naphtol in das *β*-Naphtochinon umwandelten, das LIEBERMANN u. P. JACOBSON dann später auch unter Zuhilfenahme von *β*-Naphtolazoverbb. darstellten. Nach der Entdeckung des *α*-Anthrols durch LINSKY u. SCHMIDT mußte es dem Vf. deshalb freistehen, dieselben Verff. zur Gewinnung des 1,4-Anthrachinons zu verwerten. Der Veröffentlichung der Resultate schien umsoweniger ein Bedenken im Wege zu stehen, als LAGODZINSKI in einer 2 Monate vor dem Erscheinen der DIENELschen Abhandlung an die „Annalen" eingesandten Mitteilung über das 1,2-Anthrachinon das isomere 1,4-Derivat ausdrücklich als eine „bis jetzt noch unbekannte" Substanz bezeichnet hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2089—90. 16/6. [28/5.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Eduard Strauss und **Bernhard Gschwendner**, *Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe.* Nach den Unterss. der Vff. scheint eine nahe Verwandtschaft zwischen *Quebracho-*, *Maletto-* und *Chinagerbstoff* zu bestehen. *Sumachgerbstoff* ist entgegen der bisherigen Annahme nicht identisch mit dem Tannin.

I. Quebrachogerbstoff. Rinde von Quebracho colorado (Cebil colorado, Acacia cebil) wurde mit Chlf. extrahiert, der Gerbstoff mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. mit W. versetzt, unter Zufügung spanischer Erde durchgeschüttelt oder auch zuerst mit W. extrahiert und dann mit A. gefällt. Aus der im Vakuum

eingeengten Lsg. fällt man den Gerbstoff mit Bleiacetat, zerlegt das abgepreßte Bleisalz mit H_2S und gießt den in wenig absol. A. gel. Vakuumrückstand langsam in absol. Ä. Der in hellen Flocken ausfallende *Quebrachogerbstoff* ergab 58,07, bezw. 58,26% C und 5,66, bezw. 5,38% H. Die wss. Lsg. liefert mit Eiweiß- und Leimlsgg. Ndd., mit Baryt- oder Kalkwasser einen violetten, mit Uranylacetat einen roten und mit rauchender HNO_3 einen gelbroten Nd. NH_3 oder KOH geben eine dunkelrote, bei Einw. eines Reduktionsmittels verschwindende Färbung, $FeCl_3$ färbt dunkelgrün, Ferrocyankalium in der Wärme erst rotbraun, dann dunkelgrün, Ammoniummolybdat gelb bis rot. Bei der Acetylierung des Gerbstoffs in Eg. mit Acetanhydrid nach SCHUETT (Zur chemischen Charakteristik der Bestandteile der Chinarinde, Dissert., München 1900) entsteht eine *Dihexaacetylverb.* anscheinend der Zus. $[C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6]_2$. Kryoskopische Molekulargewichtsbestst. in Phenol, bezw. Eg. ergaben die Zahlen 1547, bezw. 1615, ber. für obige Formel 1632. Weißes Pulver, zll. in A., sll. in Aceton, Essigester, Eg. und Acetanhydrid, unl. in W., Ä. und Bzl., bei 204,5—205° sich bräunend, mit einem Acetylgehalt von 32,18, bezw. 31,96%. Gef.: C 61,66, 61,95, 61,15% und H 5,064, 4,678 und 5,213%. Analog entsteht bei der Benzoylierung mit C_6H_5COCl in Pyridinlsg. anscheinend eine *Hexabenzoylverb.* der Zus. $[C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6]_2$ — kryoskopische Bestst. ergaben in Bzl. die Zahlen 2295, bezw. 2362, ber. 2376 —, weiße M., bei 200° sich bräunend und bei 215° sich völlig zers. — Bei der Fällung der wss. Lsg. des Gerbstoffs mit Bromwasser entstand ein schnell sich zers. *Bromprodukt* mit einem Bromgehalt von 56,64, bezw. 56,41. — Bei Einw. von Formaldehyd auf den Quebrachogerbstoff wurde ein einheitlicher Körper nicht erhalten, ebensowenig gelang es, den Gerbstoff aus der Acetylverb. zu regenerieren. Dagegen entstand bei der Reduktion des Quebrachogerbstoffs mit Natriumamalgam ein Gerbstoff der Zus. $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ — gef.: C 63,61, bezw. 63,38% u. H 4,99, bezw. 5,0118 — der dem von SCHUETT aus der Acetylchinasäure regenerierten Gerbstoff entsprechen würde. Bei der Dest. von Quebrachogerbstoff mit Zinkstaub, bezw. bei der Trockendest. ließ sich nur *Guajakol* nachweisen; bei der Oxydation mit 10% H_2O_2, $KMnO_4$ und $Ca(MnO_4)_2$ bildeten sich stets nur *Phlobaphene*. Nach den Methoxylbestst. besitzt der Quebrachogerbstoff die Formel $[C_{41}H_{44}O_{18}(OCH_3)_2]_2$, während seinen Derivaten ein Körper der Formel $[C_{30}H_{28}O_{11}]_2$ zu Grunde zu liegen scheint. — Die mitgeteilten Analysenzahlen stimmen gut mit den von SCHUETT beim Chinagerbstoff erhaltenen Werten überein, nur beim *Quebrachorot*, einem sogenannten Phlobaphen, fanden Vff. Differenzen mit dem von SCHUETT dargestellten Chinarot, doch waren beide Prodd. wahrscheinlich nicht einheitlich.

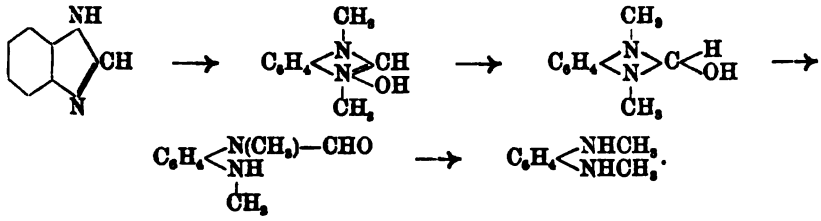
II. Der Malettogerbstoff. Derselbe entspricht in Zus. und Eigenschaften — gef.: C 58,53, bezw. 58,01%; H 5,69, bezw. 5,57% — dem Quebrachogerbstoff und besitzt wohl auch die Formel $(C_{43}H_{50}O_{20})_2$.

III. Der aus schwarzem Tee gewonnene Teegerbstoff zeigte, in der oben beschriebenen Weise bereitet, einen Gehalt von 54,6% C u. 5,05% H, bei direkter Verdampfung des alkoh. Auszuges dagegen, ohne Bleifällung, einen solchen von 47,2% C und 5,3% H.

IV. Der Sumachgerbstoff ergab C 51,86, bezw. 52,41% und H 4,024, bezw. 4,18%, ist danach und nach seinem Verhalten gegen Barytwasser — hellgrüne Fällung, beim *Tannin* dunkelgrün und mit der SCHIFFschen *α-Digallussäure* hellblau — verschieden vom Tannin. Nach der Methoxylbest. kommt ihm die Formel $(C_{16}H_{15}O_{10})_2$ mit einer OCH_3-Gruppe zu. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1121—25. 22/6. [15/4.] München. Inst. f. angew. Chemie.) ROTH-Cöthen.

Otto Fischer, *Über die Aufspaltung des Imidazol- und Oxazolringes.* Aus dem Studium von Substanzen, die den Imidazolring enthalten, ergab sich eine sehr ver-

schiedene Beständigkeit in den einzelnen Kombinationen dieses Ringsystems gegenüber Eingriffen mit Spaltungsreagenzien, Reduktionsmittel etc. Während sich z. B. Glyoxaline äußerst leicht, meist unter Abspaltung der N-Gruppen zersetzen lassen, zeigen sich die Benzimidazole nach früheren Unterss. des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 645) gegen HJ selbst bei Temperaturen von 230° als durchaus beständig. Andererseits wieder wird Amarin (Triphenylhydroimidazol) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2296; LIEBIGs Ann. **245**. 285) schon durch Na-Amalgam leicht aufgespalten, unter B. einer Benzylidenverb. des Diaminostilbens. Die Aufspaltung anderer Imidazolringgebilde durch Methylieren oder Benzylieren ist ferner von anderen Autoren studiert worden. Vf. selbst hat eine allgemeine anwendbare Methode zur Aufspaltung N-N'-dialkylierter Benzimidazole durch k., wss. oder alkoh. Laugen gefunden. Dabei zeigte es sich, daß die durch Einw. von Alkylhalogenen auf die Benz- und Naphtimidazole gewonnenen Ammoniumhalogenide durch kons. Laugen der Carbinolumlagerung in Pseudobasen erfahren, u. daß diese dann beim weiteren Eingriff des Alkalis in SS. und substituierte Diamine, die bis dahin ziemlich unbekannt waren, zerfallen. N-Alkylierte Benzimidazole, die gleichzeitig ein Alkyl am μ-C und im Benzolkern oder zwei Alkyle im Benzolkerne enthielten, konnten jedoch bisher unter gewöhnlichem Druck nicht gespalten werden. Neuerdings hat nun Vf. gefunden, daß hier doch die Aufspaltung zuweilen beim Erhitzen der entsprechenden Ammoniumhalogenide oder Carbinolbasen unter Druck mit alkoh. Kalilauge gelingt. — Über den Mechanismus der Hydrolyse der N-N'-dialkylierten Ammoniumhalogenide hegt Vf. die folgende durch Formelbilder wiedergegebene Auffassung:

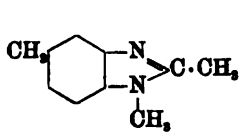


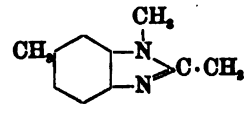
Danach zerfallen die Carbinole durch Alkalien nicht direkt in S. und o-Diamine, sondern bilden noch eine allerdings oft nur schwer faßbare Zwischenstufe. — Zur Frage der Tautomerie bei den Imidazolen bezüglich der Lagerung der Bindung —N=C— hat die nachfolgende Unters. beim α-Methyltolimidazol einen Beitrag zu Gunsten der früheren Auffassung des Vfs. über den virtuellen Charakter dieser Tautomerie geliefert.

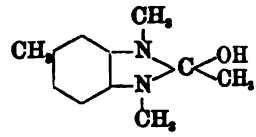
Experimentelles. I. Allgemeines über die Benzimidazole, Benzoxazole und deren Aufspaltung. (Gemeinsam mit **Fritz Römer**.) Die Beständigkeit der Benzimidazole gegen Reduktionsmittel zeigt sich auch bei den N-monoalkylierten Benzimidazolen. Sowohl *Monomethyl-*, wie *Äthylbenzimidazol* bleiben bei stundenlanger Digestion durch Na in alkoh.-wss. Lsg. unverändert; dasselbe ist beim *N-Phenylbenzimidazol* (F. 97°) der Fall.

Methylierung des μ-Methyltolimidazols; F. 203° (aus 1,3,4-Toluylendiamin und Eg.). Man überläßt 5 g Base, 7 g Jodmethyl u. 8 ccm Methylalkohol im verschlossenen Rohr mehrere Tage sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Pikrinsäure erhält man zwei isomere *Pikrate*, $C_{19}H_{15}O_7N_5$, vom F. 259—260°, bezw. 233°, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in 40%ig. A. — das erste ist wl. — unterscheiden. Sie stimmen in ihren Eigenschaften mit den früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1259; C. **1902**. I. 1061) auf direktem Wege aus den beiden Monomethyltoluylendiaminen und Eg. ge-

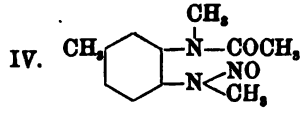
wonnenen Pikraten der beiden isomeren *μ-Methyl-N-monomethyltolimidazole* überein. Das *μ-Methyltolimidazol* (F. 203°) reagiert also tautomer gegen Jodmethyl unter B. der beiden Methylverbb. I. u. II.

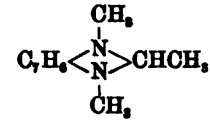
I. 

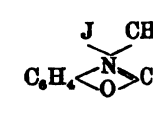
II. 

III. 

μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolol (III.), dessen Darst. schon früher (NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1886; O. FISCHER, RIGAUD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1264; C. **1902**. I. 1061) beschrieben ist, sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen unzers., zers. sich aber beim raschen Erhitzen oder Dest. Es kristallisiert, wie viele Benzimidazole, in verschiedenen Modifikationen; aus Lg. in Nadeln vom F. 148—150°, aus W. oder stark verd. A. in Tafeln vom F. 166—167°; auch das durch Sublimation erhaltene Prod. zeigt letzteren F.; mit überhitztem Wasserdampf nur schwer flüchtig im Gegensatz zu anderen Carbinolbasen dieser Reihe. NH_3 oder Alkali fällen diese Base aus ihren Lsgg. in k. SS. nur nach kurzem Stehen der sauren Lsg. wieder aus; nach einigem Stehen oder rascher beim Erwärmen geht die Lsg. des Carbinolsalzes in die des Ammoniumsalzes über. Gegen $FeCl_3$ verhält sich die saure Lsg. des Carbinols zunächst inaktiv, beim Erwärmen scheidet sich ein gelbes, kristallinisches Doppelsalz ab. — *Nitrosamin*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ (IV.), wird erhalten, indem man die Carbinolbase bei 0° in verd. H_2SO_4 löst, sofort $NaNO_2$ zusetzt und das abgeschiedene Öl mit Ä. extrahiert; farblose Prismen aus absolutem

IV. 

V. 

VI. 

Äther, F. 71°, wl. in PAe., sonst ll.; zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion; durch alkoholische Säure wird es in ätherischer Lösung in ein salzsaures Salz übergeführt, das durch Kochen mit NaOH unter Abspaltung der NO-Gruppe u. Ringschluß in die ursprüngliche Carbinolbase zurückverwandelt wird. Durch Kochen mit konz. wss. oder alkoh. Alkali wird das μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolol nicht verändert. Durch Erhitzen mit alkoh. NaOH unter Druck auf 150° wird es jedoch zum *symm. Dimethyldiaminotoluol* (*N-N'-Dimethyltoluylendiamin-1,3,4*) aufgespalten. — Durch Reduktion mit 2 Tl. Na in absol. alkoh. Lsg. (oder auch Zn-Staub in alkal. Lsg.) wird es in das leicht weiter aufspaltbare Prod. V. übergeführt. Als Spaltungsprod. des letzteren wurde N-N'-Dimethyltoluylendiamin-(1,3,4) nachgewiesen.

Das durch Methylieren des Kondensationsprod. aus 4,5-Diaminoxylol (1,3) und Ameisensäure früher erhaltene *1,3-Dimethyl-N,N'-dimethylbenzimidazol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4206; C. **1902**. I. 262), dessen Spaltung aber früher nicht gelang, konnte nach der neuerdings angewandten Methode mit Na in absol. A. leicht in *sym-Dimethyl-o-diamino-m-xylol*, $C_{10}H_{16}N_2$, übergeführt werden; Kp_{30}. 245—250°; Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$, flache Prismen aus A., ll. in W. Die Base zeigt eine charakteristische $FeCl_3$-Rk. — in verd. Lsg. braunrote Färbung, in stark salzsaurer Lsg. B. eines roten Azinfarbstoffs — liefert beim Kochen mit Ameisensäure wieder die ursprüngliche Carbinolbase und reagiert mit Aldehyden unter B. leicht spaltbarer Hydrimidazole, z. B. mit Salicylaldehyd *Verb.* $C_{17}H_{20}ON_2$, farblose Tafeln aus absol. Ä., F. 132—133°; wird durch Kochen mit SS. wieder in die Komponenten gespalten.

Spaltung des *μ-Phenylbenzimidazols*, $C_{13}H_{10}N_2$ (LIEBIGs Ann. **208**. 292). Die Base wurde durch Reduktion von o-Benzoylnitranilin dargestellt. Ihre Methylierung gelingt durch 5-stdg. Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist auf 110—120° im geschlossenen Rohr; *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}N_2J$; weifse Nadeln, F. 278—279°; geht durch Einw. von h. wss. Alkali in das *Carbinol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, über; weifse Prismen aus Bzl. + Lg., F. 159°; ll. in Bzl., swl. in W.; gibt mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. ein in W. ll. Doppelsalz; durch Zusatz von alkoh. HCl u. Ä. entsteht aus dem Carbinol das Chlorid, $C_{15}H_{15}N_2Cl$. — Das Verhalten des Carbinols zu k. verd. HCl ist analog dem oben beschriebenen des μ-MethyldimethyltolimidazololS. Pikrat, F. 157—158°. — Die Spaltung des Carbinols geht vor sich, wenn man es mit KOH in A. 2 Stdn. unter Rückfluſs kocht. Es wird direkt symm-Dimethyl-o-phenylendiamin erhalten; Zwischenprodd. konnten nicht aufgefunden werden.

μ-Methylnaphtimidazol, F. 171—172°, wird in ähnlicher Weise über das *Jodäthylat*, $C_{16}H_{15}N_2J$ — Nadeln vom F. 294° — in das *Carbinol*, $C_{14}H_{16}ON_2$, übergeführt; vierkantige Prismen aus Bzl. + Lg., F. 218°; ll. in A., Ä. und Bzl. mit violetter Fluoreszenz; liefert mit $FeCl_3$ ein in W. ll., in kons. HCl fast unl. gelbes Doppelsalz. Verhalten zu HCl wie oben. Es ist gegen hydrolysierende Reagenzien sehr widerstandsfähig. — Nitrosamin entsteht durch Behandlung der eisgekühlten Lsg. des Carbinols in verd. H_2SO_4 mit $NaNO_2$; schwach gelbe Tafeln vom F. 134 bis 135°.

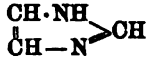
Benzoxazol liefert, mit Methylalkohol und Jodmethyl 4 Stdn. auf 120° erhitzt, nicht das gewünschte Prod., sondern unter Aufspaltung des Oxazolringes *Trimethylaminophenoljodid*, $C_6H_4(OH)N(CH_3)_3J$, weifse Prismen aus W., F. 198—200°; ll. in W. mit saurer Rk., in A., sowie in NaOH. — Erhitzt man dagegen das Benzoxazol unter Hinweglassung des Methylalkohols 3 Stdn. mit Jodmethyl nur auf 100°, so entsteht das gesuchte *Benzoxazoljodmethylat*, C_8H_8ONJ (VI.); gelbe Nadeln vom F. 182—183° unter Jodentw.; ziemlich unbeständig u. zers. beim Umkristallisieren und im Sonnenlicht. Durch Hydrolyse mit verd. HCl — in alkal. Lsg. verläuft die Spaltung nicht glatt — entsteht das sonst schwer zugängliche *Monomethyl-o-aminophenol*, C_7H_9ON; F. 86—87°. — *μ-Phenylbenzoxazol*, bereits von LADENBURG erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1124), läfst sich nicht in ein Jodmethylat umwandeln. Durch Bearbeitung des von HÜBNER bereits früher erhaltenen *Nitrobenzoxazols* (F. 173°) liefs sich nachweisen, dafs die Nitrogruppe in den Benzoxazolkern — B. von Benzoesäure beim Erhitzen mit kons. HCl auf 140° — eingetreten ist. Pikrat des μ-Phenylbenzoxazols, gelbe Nadeln aus absol. A., F. 104°.

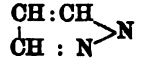
Naphtoxazole entstehen durch Orthokondensation der entsprechenden Aminonaphtole mit kristallisierter Ameisensäure. a) *α-Naphtoxazol*, $C_{11}H_7ON$, aus α-Amino-β-naphtol; weifse Blättchen aus Lg., F. 63,5—64°; ll. in A. und Chlf., wl. in Lg.; beim Erhitzen mit Alkali tritt unter teilweiser Verharzung Aufspaltung ein; HgCl-Doppelsalz, $C_{11}H_7OH + HgCl_2$, Nadeln aus absolutem A., F. 183—184°. Pikrat, $C_{11}H_7ON + C_6H_3O_7N_3$, F. 133—134°. — *Nitro-α-naphtoxazol*, $C_{11}H_6O_3N_2$, aus α-Naphtoxazol u. k. $HNO_3H_2SO_4$; F. 135°. — Durch Hydrolyse des α-Naphtoxazols mit W. unter Rückfluſs entsteht *Formyl-α-amino-β-naphtol*, $C_{11}H_9O_2N$, weifse Nadeln aus A., F. 204°, wl. in W. u. A., ll. in k. Alkali. — Durch Oxydation mit CrO_3 u. Eg. liefert α-Naphtoxazol geringe Mengen mit o-Dicarbonsäure. — b) *β-Naphtoxazol*, $C_{11}H_7ON$, aus β-Amino-α-naphtol; Nadeln aus Lg., F. 79°, ll. in A. und Ä. Die Hydrolyse gelang hier nur mit verd. HCl (1—1½%ig.) und schreitet gleich bis zur B. von Imidooxynaphtalin fort.

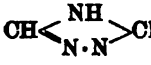
Methylierung von Lophin (*Triphenylimidazol*) durch 7-stdg. Erhitzen von Lophin mit Jodmethyl u. Methylalkohol auf 120—130° erhalten. — *Dimethyllophinjodid*, $C_{23}H_{21}N_2J$, weifse Kristalle aus verd. A., F. 266°; swl. in W., zl. in A. Die Aufspaltung gelingt durch Reduktion mit Na in absol. alkoh. Lsg.; dabei wird in

geringer Ausbeute eine in Ä. l. *Base*, $C_{16}H_{20}N_2$, erhalten, die sich nach genauer Unters. als symm. *Dimethylstilbendiamin* identifizieren liefs; wasserhelle Prismen aus Lg., F. 135—136°; Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. — Dinitrosoverb., $C_{16}H_{18}O_2N_4$, vierkantige, farblose Prismen, F. 266—267°. — Diacetylverb., $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Kristalle aus W., F. 250—251°. — Die Identifizierung des Dimethylstilbendiamins erfolgt durch das von JAPP u. MOIR (C. **1900**. I. 134. 1224) bereits dargestellte i-Benzoylderivat, F. 144°, das durch 6-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 170—180° verseift wird. — *Dibenzoyldimethylstilbendiamin*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$, durch Behandlung der Monobenzoylverb. mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg.; Kristalle aus A., F. 248—250°. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 419—46. [7/5.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Georg Dedichen, *Affinitätsgröfsen einiger cyklischer Basen.* Gelegentlich der Unters. cyklischer Basen hat der Vf. die *Affinitätsgröfse* der basischen Funktion für einige Verbb. der *Glyoxalin-*, *Pyrazol-*, *Triazol-* und *Dihydrotetrazingruppe* bestimmt. Die isomeren Basen Glyoxalin (I.) u. Pyrazol (II.) zeigen einen bedeutenden

I. 

II. 

III. 

IV.

Unterschied in ihren Affinitätsgröfsen. Die Einführung von CH_3 übt meist einen

Affinitätsgröfsen der Glyoxalin- und Pyrazolbasen.

Glyoxalin	$1{\cdot}2 \times 10^{-7}$	Pyrazol	$3{\cdot}0 \times 10^{-12}$
μ-Methylglyoxalin	$1{\cdot}3 \times 10^{-6}$	3-Methylpyrazol	$3{\cdot}6 \times 10^{-11}$
μ-Äthylglyoxalin	$1{\cdot}0 \times 10^{-6}$	N-Methylpyrazol	$1{\cdot}1 \times 10^{-12}$
N-Methylglyoxalin	$2{\cdot}15 \times 10^{-7}$	N,3-Dimethylpyrazol	$1{\cdot}3 \times 10^{-11}$
N-Äthylglyoxalin	$2{\cdot}0 \times 10^{-7}$	3,5-Dimethylpyrazol	$2{\cdot}4 \times 10^{-10}$
α-Methylglyoxalin	$4{\cdot}1 \times 10^{-7}$		
Chlor-N-methylglyoxalin	$1{\cdot}7 \times 10^{-8}$		

verstärkenden Einfluſs aus. — Bei den Glyoxalinen ist die Einführung der Alkylgruppe mit einer Erhöhung der Affinitätsgröfse verbunden, doch ist ihre Stellung von grofsem Einfluſs. Substitution am N erhöht die Affinitätsgröfse nur wenig; die μ-Substitutionsprodd. sind viel stärkere Basen als das Glyoxalin selbst, das α-Methylglyoxalin ist stärker basisch als Glyoxalin u. die N-Substitutionsprodd., aber beträchtlich schwächer als das μ-Methylglyoxalin. Die Einführung von Cl in das N-Methylglyoxalin bewirkt eine starke Erniedrigung des basischen Charakters. Die Affinitätsgröfse der Glyoxalinbasen wurde durch direkte Messung der Leitfähigkeit bestimmt. — Aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Glyoxalinionen:

$C_3H_5N_2$: 42; μ-$C_3H_4(CH_3)\cdot N_2$: 39,8; α-$C_3H_4(CH_3)N_2$: 45,3;
N-$C_3H_4(CH_3)N_2$: 45,9; μ-$C_3H_4(C_2H_5)N_2$: 38,3; N-$C_3H_4(C_2H_5)N_2$: 37,6 (?)

ergibt sich, daſs die Einführung der C_2H_5-Gruppe an N und in α-Stellung die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions um ein geringes, der Eintritt von CH_3 oder C_2H_5 in die μ-Stellung sie sehr stark erniedrigt.

Bei den beiden schwächsten Pyrazolen, dem *Pyrazol* selbst und dem N-Substitutionsprod., wurden die Affinitätsgröfsen durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylformiats in den salzsauren Lagg. der Basen bestimmt. Für die anderen Pyrazolbasen wurde die Methode der Löslichkeitserhöhung von R. LÖWENHERZ angewandt. Pyrazol ist stärker basisch als N-Methylpyrazol. CH_3 am C-Atom erhöht die Affinitätsgröfse. Ein weiteres CH_3 am N erniedrigt, ein zweites CH_3 am C erhöht den basischen Charakter.

Affinitätsgröfsen der Triazole und Isodihydrotetrazine.

Triazol (I.)	$2{\cdot}0 \times 10^{-12}$	Isodihydrotetrazin . . .	$1{\cdot}77 \times 10^{-12}$
Dimethyltriazol	$6{\cdot}2 \times 10^{-11}$	Dimethylisodihydrotetrazin	$1{\cdot}4 \times 10^{-10}$
Diäthyltriazol	$5{\cdot}6 \times 10^{-11}$	Diäthylisodihydrotetrazin	$1{\cdot}68 \times 10^{-10}$

Die Triazole, deren Stärke nach der Verseifungsmethode gemessen wurde, sind sehr schwache Basen. Die Einführung von $2CH_3$ oder C_2H_5 erhöht die Affinitätsgröfse um ein Geringes.

Das *Isodihydrotetrazin* (II.) verhält sich wie eine sehr schwache, einsäurige Base (vergl. HANTZSCH, SILBERRAD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456). Die Best. seiner Affinitätsgröfse erfolgt durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthyl- und Methylformiat. Die Dimethyl- und Diäthylbasen, deren Konstanten nach der LÖWENHERZschen Methode ermittelt wurden, sind erheblich stärkere Basen.

I. Glyoxaline. Das *Glyoxalin* (I.) wird zweckmäfsig nach MAQUENNE (C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 113) durch Erhitzen der aus Formaldehyd, überschüssigem NH_3 u. Dinitroweinsäure dargestellten Glyoxalindicarbonsäure gewonnen. Prismen aus Bzl.; F. 90°; Kp. 256°; wl. in Ä.; sll. in A. u. W. — $C_3H_4N_2 \cdot HNO_3$. Nadeln aus absol. A. durch Ä.; F. 118°; sll. in A. und W.; wurde zur Best. der Wanderungsgeschwindigkeit des Glyoxalinions benutzt. — *Glyoxalindicarbonsäure*, $C_3H_2N_2(COOH)_2$. Kristallpulver, wl. in h. W.; swl. in k. W., A. u. Ä. — Das aus der entsprechenden Dicarbonsäure (aus Acetaldehyd) erhaltene *μ-Methylglyoxalin*, $CH_3 \cdot C_3H_3N_2$, kristallisiert aus Bzl. in Nadeln vom F. 139°; Kp. 268°; seine wss. Lsg. reagiert alkal. — $C_4H_6N_2 \cdot HNO_3$. Nadeln aus absol. A.; F. 154°. — *μ-Äthylglyoxalin* (*Glyoxalpropylin*; RADZISZEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 489), $C_2H_5 \cdot C_3H_3N_2$, wurde aus der entsprechenden Dicarbonsäure (MAQUENNE) dargestellt; Nadeln aus einem Gemisch von Ä., Bzl. und Lg.; F. 89°; Kp. 262°. — $C_5H_8N_2 \cdot HNO_3$. Bei 91° schm. Kristalle, ll. in W. und A. — Das *Pikrat des* nach GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1845) erhaltenen *N-Methylglyoxalins*, $C_4H_6N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, fällt aus A. in gelben Nadeln vom F. 159°; ist in W. ll.; in A. und Ä. wl. — Das nach WALLACH (Ber. Dtsch. chem Ges. **16**. 539) bereitete *N-Äthylglyoxalin* gibt ein bei 173° schm., in W. l. *Pikrat*, $C_5H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. — *α-Methylglyoxalin* (GABRIEL, PINCUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2203; C. **93**. II. 798; JOWETT, POTTER, J. Chem. Soc. London **83**. 464), $C_4H_6N_2$, F. 56°; sll in W. — *Nitrat*, F. 110°. — *N-Methylchlorglyoxalin* (WALLACH, LIEBIGs Ann. **214**. 304), $C_3H_3N_2Cl$. Für die Best. der Ionenwanderungsgeschwindigkeit wurde das HJ-Salz benutzt.

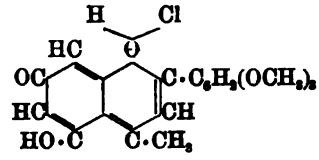
II. Pyrazole. Das *Pyrasol* (II.) wurde aus der 3,5-Pyrazoldicarbonsäure dargestellt, die nach L. KNORR (LIEBIGs Ann. **279**. 217) durch Oxydation der 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure erhalten wurde. Nadeln aus Bzl. — Das *Jodmethylat des N-Methylpyrasols*, $C_3H_2N_2(CH_3) \cdot CH_3J$, entsteht durch 6-stdg. Erhitzen von Pyrazol in Ä. oder Methylalkohol mit 2 Mol.-Geww. CH_3J auf 120—130°; F. 190°. — Durch Dest. des Jodmethylats u. Einleiten des Destillats in verd. HCl wird das *N-Methylpyrazol*, $C_4H_6N_2$, erhalten; das Öl hat einen pyridinartigen Geruch und scheint mit A.-Dämpfen flüchtig zu sein. — *3-Methylpyrazol*, $CH_3 \cdot C_3H_3N_2$ (KNORR, DRP. 74619; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 685). Kp. 202°. — *N,3-Dimethylpyrazol*, $C_3H_2N_2(CH_3)_2$ (E. KNORR, Dissertation, Jena 1897). — *3,5-Dimethylpyrazol*, $C_3H_2N_2(CH_3)_2$ (KNORR, DRP. 74619)

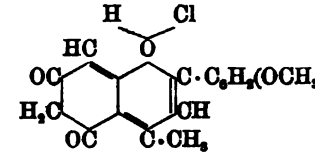
III. Triazole. *1,2,4-Triazol* (III.) (PELLIZZARI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**. II. 67). Sublimiert bei 0,1 mm Druck bei 100°. Besitzt schwachen Pyrazolgeruch. — Durch Sättigen einer Lsg. von s. Dimethyldihydrotetrazin in wenig verd. HNO_3 mit nitrösen Dämpfen entsteht das *Dimethyltriazol*, $(CH_3)_2C_2HN_3$.

F. 142°, Kp. 256°; sehr hygroskopisch; bildet mit starken SS. kristallinische Salze. — HNO_3-Salz. Blättchen aus A., F. 125°. — HCl-Salz. Nadeln, F. 199°. — Das *Diäthyltriazol*, $(C_2H_5)_2 \cdot C_2HN_3$, wurde entsprechend der Methylverb. dargestellt. Sehr hygroskopische Kristallmasse, F. 66°; Kp. 267°; Kp_{20}. 190°. — $C_6H_{11}N_3 \cdot HCl$. F. 191°, sehr hygroskopisch.

IV. Isodihydrotetrazine. *Isodihydrotetrazin* (IV.). (HANTZSCH, SILBERRAD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 80; C. **1900**. I. 456.) — HCl-Salz. Naphtalinähnliche Blätter aus A. F. 151°. — Das *Dimethylisodihydrotetrazin*, $(CH_3)_2 \cdot C_2H_2N_4$, wird durch 48-stdg. Erhitzen von 20 g Hydrazinhydrat u. 15 g Acetonitril im Rohr auf 180° erhalten; Prismen aus Essigester, F. 199°. — Das *Diäthylisodihydrotetrazin*, $(C_2H_5)_2C_2H_2N_4$, entsteht aus Propionitril u. Hydrazinhydrat bei 180°; Prismen aus Essigester, F. 167°, ll. in W. und A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1831—56. 26/5. [30/5.] Kristiania. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

C. Bülow und **C. Schmid**, *Chinoide Benzopyranolderivate*. Im Unterschied zu den entsprechenden Derivaten aus Resorcin und Pyrogallol (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 214. 850; C. **1906**. I. 679. 1170) ließen sich in dem aus Phloroglucin u. 2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton erhältlichen Benzopyranol keine Hydroxylgruppen durch Acylierung nachweisen: Vff. glauben deshalb, daß dem neuen Prod. eine der beiden chinoiden Formeln I. oder II. eigen sein wird, die überdies im Einklang

I. 

II. 

stehen mit der jetzt meist für das symm. Trioxybenzol angenommenen Konstitution. Auf das Vorhandensein von Ketogruppen deutet auch die Beobachtung hin, daß mit Hydroxylamin ein Oxim und mit Phenylhydrazin ein Bisphenylhydrazon dargestellt werden konnten. In seiner Neigung, mit starken Mineralsäuren, aber auch mit Trinitrophenol, *Oxoniumsalze* zu bilden, gleicht das chinoide Benzopyranol den hydroxylhaltigen Isomeren und Homologen, nur scheint bei ihm die Basizität eine etwas größere zu sein. — Das Prod. aus Phloroglucin gibt auf Chrombeize Ausfärbungen, die in der Echtheit nichts zu wünschen übrig lassen, im allgemeinen aber vor billigeren Farbstoffen des Handels keine Vorteile bieten.

Eine lauwarme Lsg. von 10 g *Phloroglucin* und 20 g *2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in 60 ccm Eg. wurde mit trocknem HCl-Gas gesättigt; die anfangs gelbe Fl. färbte sich hierbei rot und erstarrte bald zu einem Brei dunkelgelber Kristalle; blieb die M. erst 6 Stdn. bei 0° und dann nach Zusatz von Ä. noch längere Zeit bei tiefer Temperatur stehen, so war die Ausbeute an *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-methyl-5-oxy-7-keto-1,4-benzopyranolchlorhydrat* (I. oder II.) fast quantitativ. Dunkelgelbe Nadeln der Zus. $C_{19}H_{18}O_6 \cdot HCl + H_2O$ aus A. + konz. HCl; färbt sich beim Erhitzen langsam dunkler u. schm. bei 218—219° unter Zers.; spaltet sich beim Lösen in W. zum Teil hydrolytisch; wl. in sehr verd. HCl, ll. in HCl-haltigem A., in Eg. und Pyridin, in letzterem nicht mit gelber, sondern infolge B. der freien Base mit braunroter Farbe; beim Eintragen in konz. H_2SO_4 entsteht unter HCl-Entw. eine reingelbe, nicht fluoreszierende Lsg. — Durch 2-maliges Umlösen des Hydrochlorids aus A. + 10% H_2SO_4 gewinnt man ein *Sulfat* der Formel $C_{19}H_{18}O_6 \cdot H_2SO_4 + C_2H_6O$; orangegelbe Nadeln; wird bei 100° langsam alkoholfrei und schm. bei 216—217°; in viel W. unter partieller Dissociation l., leichter in verd. SS., in A. u. Eg. — Kristallisiert man das Chlorhydrat aus 25%ig.,

alkoh. H_2SO_4 um, so scheidet sich das *Disulfat*, $C_{19}H_{16}O_6 \cdot 2H_2SO_4$, in orange Nädelchen ab, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und bei 155—156° zu einer roten Fl. schm. — *Pikrat*, $C_{19}H_{16}O_6 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A. + 1% Pikrinsäure; färbt sich bei 100° rot, bei 195° fast schwarz und schm. bei 219—220° unter Zers. — Will man die *freie Base* in reiner Form erhalten, so muſs man 1 g des salzsauren Salzes unter Zusatz von etwas HCl in 2 l sd. W. lösen u. langsam h. Na-Acetatlsg. hinzufügen; es scheiden sich dann mkr. braunrote Nädelchen aus, die nach dem Trocknen im Vakuum noch 1 Mol. H_2O enthalten; kaum l. in W., wl. in Bzl., unl. in Ä., ll. in A., Eg., Pyridin. — *Oxim*, $C_{19}H_{19}O_6N$. Gelbliche, sechsseitige Blättchen aus A. + W.; F. 132—136°. — *Bisphenylhydrazon*, $C_{31}H_{30}O_4N_4$. Blättchen aus wenig A.; F. 113—114°. — Die Umwandlung des Trimethyläthers in *2-o,m,p-Trioxyphenyl-4-methyl-3-oxy-7-keto-1,4-benzopyranolchlorhydrat* gelang durch 12-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180°. Fleischrote, blättrige Nadeln der Zus. $C_{16}H_{12}O_6 \cdot HCl + H_2O$; färbt sich beim Erhitzen langsam dunkler und schm. bei 288°; swl. in A., h. Eg., leichter in Pyridin, sonst in organischen Mitteln unl.; wird von verd. Ätzalkalien und NH_3 mit dunkelroter Farbe leicht aufgenommen. — Die Darst. der *freien Base* in reinem Zustande gelingt, wenn man das Salz in k. NH_3 l., 2 l sd. W. hinzugibt u. die kochende Fl. mit h. Essigsäure ansäuert; mkr. Nädelchen von dunkelbraunroter Farbe mit grünem Oberflächenschimmer; ist bei 300° noch nicht geschm.; wl. in W., Eg., leichter in A. u. Pyridin, unl. in Bzl., Ä., ll. in Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2027—33. 16/6. [28/5.] Tübingen. Chem. Lab. d Univ.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Die Dihydrotetrasine.* (Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **13**. 316—17. 15/5. [26/2.*]. — C. **1906**. I. 1660.) POSNER.

Hugounenq und A. Morel, *Über die wahre Natur der von P. Schützenberger bei der Spaltung der Eiweiſskörper erhaltenen Leucëine und Glucoproteïne.* Die im Titel erwähnten Körper sind Gemische von Aminosäuren, und die Bezeichnungen „Leucëine“ und „Glucoproteïne“ müssen aus der Literatur gestrichen werden. — Die Eiweiſskörper lassen sich durch Alkalien ebenso gut wie durch Säuren hydrolysieren bis auf einige Besonderheiten, wie die Zers. des Arginins durch Ätzbaryt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1426—28. [18/6.*].) RONA.

W. E. Mathewson, *Die optische Drehung und die Dichte alkoholischer Gliadinlösungen.* Da SYNDER (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 263; C. **1904**. I. 1233.) die Anwendung des Polariskops für die Best. von *Gliadin* empfohlen hat, hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, um den Einfluſs zu ermitteln, den Änderungen der Temperatur, der Konzentration und der Art des Lösungsmittels auf die spezifische Drehung des Gliadins ausüben. Es wurde festgestellt, daſs die spezifische Drehung des Gliadins in 70—75%igem A. praktisch unabhängig von der Konzentration des Gliadins ist. Bei 70—80%igem A. fällt sie mit steigender Alkoholkonz. Ansteigen der Temperatur innerhalb 20—45° bewirkt ein geringes Ansteigen der spezifischen Drehung.

FLEURENT (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1421; C. **1901**. II. 254) hat eine Methode zur annähernden Best. des Gliadins in Mehlen angegeben, die auf der Ermittlung der D.D. alkoh. Extrakte beruht. Dichtebest. des Vfs. zeigen, daſs eine gegebene Änderung der Konz. des Gliadins die D. einer alkoh. Lsg. nicht wesentlich beeinfluſst, so daſs eine auch nur annähernde Best. des Gliadingehaltes nur sehr schwierig durchführbar ist, zumal die durch die Verdunstung hervorgerufene Änderung der Konz., die Aufnahme von Feuchtigkeit aus dem Mehl u. Temperatur-

schwankungen die Resultate leicht fehlerhaft machen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 624—28. Mai. Manhattan, Kansas State. Agr. Coll.) ALEXANDER.

W. Saadikow, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe.* V. Mitteilung. *Das Verfahren zur Darstellung der Leimstoffe.* (Vergl. Patent Kl. 22i. Nr. 166904 und 168872; C. **1906**. I. 800. 1858.) Bei dem *Kollagen* wäre zu unterscheiden, 1. das *hyaline Kollagen der Knorpel und Knochen*; durchscheinende, elastische M. Keine Kohäsion u. Plastizität; gegen den hydrolytischen Einfluſs des W. leistet Knochenkollagen einen gröſseren Widerstand als Knorpelkollagen; 2. *das faserige Kollagen der Haut und der Sehnen*, weiſse, undurchsichtige, plastische M. mit groſser Kohäsion u. von groſsem Widerstand gegen sd. W. — *Fischkollagen* ist sehr leicht glutinierbar (schon bei 40°) und ist deshalb als „Glutogen" von den ersteren zu unterscheiden. — Das Kollagen in trockenem Zustande 130° längere Zeit ausgesetzt, verliert die Fähigkeit der Glutinbildung. In verd. SS. und Alkalilsgg. quillt es; Ätzalkalien zersetzen es bei 4—5%ig. Kons. in der Kälte unter NH_3-Entw. — In das gequollene, alkal. Kollagen CO_2 oder SO_2 eingeleitet, schrumpft es stark zusammen. Gegen Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ ist es sehr widerstandsfähig. Erwärmen in schwach alkal. oder sauren Lsgg. zerstört den leimgebenden Komplex vollständig. Kons. Salzlsgg. gegenüber ist es auch bei 40° indifferent; von Pepsin wird es in Gelatose verwandelt. Trypsin verhält sich verschiedenen Kollagenen gegenüber verschieden. — Das allgemeine Verf. zur Darst. von Leimstoffen aus den leimgebenden Substanzen ist wie folgt. Die Knochen werden zerkleinert, mit HCl (1 : 3) bis zur vollständigen Extraktion der Salze behandelt; die sich abscheidende Fettschicht wird abgehoben, die hyaline M. mit k. W. gewaschen und in eine 1—3%ige Lsg. von NaOH übergeführt. Die alkal. reagierende hyaline M. wird dann in eine sd. 1%ige Lsg. von Monochloressigsäure gebracht, wo eine schnelle Umwandlung der leimgebenden Substanz in Leimstoff statthat. Die h. kons. Lsg. wird filtriert, mit Magnesiumsulfat aus saurer Lsg. ausgesalzen, mit k. W. u. A. von Säuren u. Salzen befreit. — Zur Darst. des reinen u. Glutins wird das Glutin mit k. W., dann mit k. 20%ige Lsg. von $MgSO_4$ gewaschen, dann wird es in 20% Magnesiumlsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbade gel., die h. Lsg. wird filtriert. Zu der abgekühlten Lsg. gibt man 0,5%ige Säure (HCl oder H_2SO_4), die in 20% $MgSO_4$-Lsg. bereitet ist, zu. — Die voluminöse Fällung wird mit k. W. gewaschen, in h. W. gel. mit HCl (bis zu 1%) versetzt. Dann gibt man 3—4 Volumina starken A. hinzu und schlägt das gesamte Glutin durch Neutralisation mit NH_3 nieder, läſst einige Zeit stehen, gieſst den A. ab und wäscht mit W. oder A. nach. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 130—39. 12/6. [29/4.] St. Petersburg. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Franz Bardachzi, *Studie über die dem Tryptophan zugeschriebenen Eiweiſsreaktionen.* Vf. stellte vergleichende spektrophotometrische Unterss. der bei der Tryptophanrk. erhaltenen Farblsgg., die teils aus gewogenen Mengen von Tryptophan mit reiner rauchender HCl dargestellt (unter Zusatz 1. von altem Ä., der die LIEBERMANNsche Rk. sehr schön hervorbrachte, 2. von Glyoxylsäure, 3. von Furfurol) teils mit Eiweiſskörpern hergestellt wurden. Bestimmt wurde, nach der Methode von HÜFNER, die Lichtextinktion in dem gröſsten Teil des sichtbaren Spektrums. Bezüglich der gewonnenen Resultate und experimentellen Details sei auf das Original verwiesen. — Vf. schlieſst aus den Verss., daſs die Bindungsform des Tryptophans einen Einfluſs auf den Farbenton, bezw. die Lichtauslöschung der Probe hat, u. daſs bei den genuinen Eiweiſskörpern, bezw. ihren höheren Spaltungsprodd. eine verschiedene Bindung des Tryptophankomplexes vorhanden ist. — Bei der spektrophotometrischen Unters. der PETTENKOFERschen Gallensäurerk. zeigte es sich, daſs die Spektralbilder wesentlich verschieden sind, wenn die Rk. mit Furfurol,

und wenn sie mit einer Spur Rohrzucker ausgeführt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 145—59. 12/6. [15/5.] Prag. Deutsches med.-chem. Univ.-Lab.) ROna.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Über die unlöslichen Alkaliverbindungen, welche in den lebenden Pflanzen und in ihren Zersetzungsprodukten, in natürlichen und künstlichen Humussubstanzen vorkommen, und über die Rolle dieser Verbindungen bei der Pflanzenphysiologie und beim Ackerbau.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 5—57. — C. **1905**. II. 1281 u. **1906**. I. 142. 476. 767 u. 859.) MACH.

A. Hestler, *Zur Kenntnis der Frucht von Capsicum annuum L.* Vf. untersuchte die weifsen Fleckchen auf den Scheidewänden älterer Früchte von Capsicum annuum und fand, dafs diese, wenn sie von dem anhaftenden Öle befreit sind, u. Mk. als reine Kristalle oder kristalline Stücke erscheinen und die charakteristische, scharf beifsende Wrkg. auf der Zunge auszuüben vermögen und daher offenbar aus *Capsaicin* und noch einer anderen Substanz bestehen. Ferner finden sich in den Epidermiszellen und dem Mesophyll farblose, kristallartige Verbb., welche unl. in A. sind und durch MILLONs Reagens rosenrot werden, also *Eiweifs*kristalle sind; ihr Vorkommen ist kein gleichmäfsiges. Ebenso finden sich hier u. da manchmal auch in erheblicher Menge in den Scheidewänden u. in der Fruchthaut *Oxalsäure*kristalle. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 661—66. 1/6. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag [Deutsche Univ.].) DITTRICH.

Georg Buchner, *Über das indische Gheddawachs.* Entgegen den Anschauungen von KÖNIG (Unters. landw. u. gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. S. 939), welcher Gheddawachs nicht als echtes Bienenwachs betrachtet, rechnet Vf. es zu diesem. Es stammt zwar nicht von der eigentlichen Honigbiene (Apis mellifica), sondern von anderen echten Bienen (Apis dorsata, A. florea, A. indica), welche aber entwicklungsgeschichtlich Vorläufer der Honigbiene sind; es ist zwar physikalisch gleich, in der Zus. aber davon etwas verschieden. Die vom Vf. untersuchten Proben gaben im Mittel folgende Zahlen:

	Apis mellifica	A. dorsata	A. florea	A. indica
Schmelzpunkt	63,25°	63,1°	64,2°	63,25°
Säurezahl	20,0	7,0	7,5	6,8
Verseifungszahl . . .	95,0	96,2	103,2	96,2
Jodzahl	7,5	6,7	8,0	7,4

(Chem.-Ztg. **30**. 528—29. 30/5. München.) DITTRICH.

L. Marchlewski, *Bemerkung zu der Mitteilung von Winterstein und Hiestand: „Zur Kenntnis der pflanzlichen Lecithine.“* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 496; C. **1906**. I. 1704.) Vf. bemerkt, dafs er an dem Problem der Reindarst. des Chlorophylls immer noch weiter arbeite, und dafs es ihm gelang, an reinsten, von Allochlorophyll und von anderen Farbstoffen freien Präparaten stets FEHLINGsche Lsg. reduzierende Substanzen nach der Hydrolyse mit SS. nachzuweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 180. 12/6. [30/4.] Krakau.) ROna.

G. Pendler, *Zur Kenntnis des Sekretes von Butyrosperum Parkii (der sogenannten Karite-Gutta).* Vf. bespricht die früheren Veröffentlichungen über die *Karite-Gutta* und berichtet über eine Unters. des *Sekretes von Butyrosperum Parkii*, das in Form

sechs verschiedener Proben der Botanischen Centralstelle für die Kolonien aus Läma im Transkará-Gebiet übersandt worden war. Die sechs Proben enthielten Mineralbestandteile 0,6—7,8%, Harz 50,5—78,5%, guttaähnliche Bestandteile 15 bis 25,61%. Die aus der Chloroformlsg. durch Alkohol fällbaren (guttaähnlichen) Bestandteile zeigen in ihrem Verhalten wenig Analogie mit echter Gutta. Bei allmählichem Erwärmen unter W. gehen sie teils schnell aus dem bröckligen Zustand in den schmierigen über, teils verhalten sie sich ebenso wie Kautschuk. Dieses verschiedene Verhalten ist sehr auffällig u. mufs, falls es nicht durch verschiedene Abstammung der Proben bedingt ist, auf verschiedene Polymerisationszustände zurückgeführt werden. Nach den Ergebnissen der Elementaranalysen sind die durch A. fällbaren Bestandteile mehr oder weniger mit Sauerstoff verunreinigte KW-stoffe. Der O-Gehalt schwankte von 1,50—8,69%. Bei den kautschukähnlichen Körpern ist er trotz zweimaliger Fällung gröfser, als bei der anderen. In den Harzen sämtlicher Proben konnte Zimtsäure nachgewiesen werden.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Unters. sind die Proben als Guttaperchaersatz so gut wie wertlos, doch dürfe dieses ungünstige Resultat nicht davon abschrecken, die wichtige Karite-Guttafrage sowohl chemisch als botanisch weiter zu verfolgen. Die in der Literatur vorhandenen, grundverschiedenen Angaben über den Wert der Karite-Gutta und über deren Gehalt an Gutta und Harz sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs es zwei Sorten Karite-Gutta, eine wertvolle u. eine wertlose gibt, eine Ansicht, die durch Angaben von ACKERMANN (Revue de Chimie industrielle, Nov. 1904) bestätigt wird. (Notizblatt des Kgl. botan. Gartens und Museums zu Berlin Nr. 37. 213—31. [31/3.] Pharm. Inst. der Univ. Berlin. Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

A. Bach, *Peroxydasen als spezifisch wirkende Ensyme.* Die von BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 793. 1218) aufgefundene Tyrosinase oxydiert weder Phenole, noch aromatische Amine, verwandelt dagegen Tyrosin in ein schwarzes Oxydationsprod. Von gewöhnlicher Oxydase wird Tyrosin nicht angegriffen. Da sämtliche Oxydationsrkk. der gewöhnlichen Oxydase durch gewöhnliche Peroxydase (aus Meerrettichwurzeln) in Ggw. von H_2O_2 hervorgerufen werden können, hat der Vf. dieses System auf Tyrosin einwirken lassen, aber keine Einw. beobachtet. Das Ausbleiben der Oxydation ist entweder auf die Verschiedenheit der Peroxydase des Tyrosins von der gewöhnlichen oder auf eine verschiedene Wirkungsrichtung des H_2O_2 und des von der Oxygenase erzeugten Peroxyds auf Tyrosin zurückzuführen. Um diese Frage zu entscheiden, hat der Vf. die in der Tyrosinase enthaltene Peroxydase aus dem Safte junger Kartoffelknollen dargestellt. Während der frische Preſssaft Tyrosin verhältnismäfsig schnell oxydierte, trat diese Rk. mit einer Lsg. der aus dem Safte isolierten Fermente, die neben gewöhnlicher Peroxydase und wenig gewöhnlicher Oxygenase noch die Elemente der Tyrosinase enthielt, erst nach 36—48 Stdn. ein. Auf Zugabe von H_2O_2 als Ersatz für die Oxygenase färbten sich diese Fermentlsgg. in Ggw. von Tyrosin schon in kurzer Zeit schwarzbraun. Die Abschwächung der Tyrosinasewrkg. ist also auf eine teilweise Zerstörung ihrer Oxygenase zurückzuführen. — Ähnliche Resultate ergaben Gemenge von gewöhnlicher Oxydase und Tyrosinase aus Lactarius vellereus. Während H_2O_2 zusammen mit gewöhnlicher Peroxydase auf Tyrosin nicht einwirkt, greift es die Substanz kräftig an, sobald es durch die Peroxydase der Tyrosinase aktiviert wird. Die spezifische Wrkg. der Tyrosinase beruht auf der spezifischen Natur ihrer Peroxydase; nach den bisherigen Erfahrungen ist für die spezifische Wirkung der Oxydationsfermente die spezifische Natur der betreffenden Peroxydasen maſsgebend.

Für die Erklärung der vermittelnden Rolle, die den Oxydationsfermenten bei dem Atmungsprozesse zugeschrieben wird, mufs die oxydativ-synthetische Wrkg.

der bekannten Oxydationsfermente, die sich beim Experiment in der Überführung des Pyrogallols in Purpurogallin etc. zeigt u. in der Zelle zur B. von Farbstoffen, Riechstoffen etc. führt, von der Tätigkeit besonderer Atmungsenzyme getrennt werden, die die Verbrennung der Reservestoffe bewirken. Letztere sind bisher nicht isoliert, doch ist ihre Existenz nach Versa. von PALLADIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 407; C. **1906**. I. 1705) wahrscheinlich. Auch hier liegt die Tätigkeit einer spezifischen Peroxydase vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2126—29. 6/6. [16/6.] Genf.) SCHMIDT.

T. **Gromow**, *Einfluſs einer starken Zuckerkonzentration auf die Arbeit der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen.* Im weiteren Verfolg früherer Versa. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 300; C. **1904**. II. 998), in welchen gezeigt wurde, daſs, je gröſser die Saccharosekonzentration ist, um so stärker auch die durch sie bedingte Hemmung der Selbstverdauung der Eiweiſsstoffe wird, untersuchte Vf., ob höhere (60—100%ige) Zuckerkonzentration einen Einfluſs auf die Eiweiſsverdauung haben wird. In allen Versa. konnte entweder ein völliges Aufhören der Selbstverdauung der Eiweiſsstoffe oder sogar eine (ganz geringe) Eiweiſsbildung konstatiert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 87—91. 12/6. [19/4.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. von W. PALLADIN an der Univ.) RONA.

L. **Maquenne** und **Eugène Roux**, *Über einige neue Eigenschaften des Malzextrakts.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 124; C. **1906**. I. 550 u. S. 138.) Die Aktivität eines schnell in der Kälte präparierten Malzextrakts nimmt in der Ruhe infolge einer Autoexcitation, die mit seiner Proteolyse zusammenzuhängen scheint, zu. Der günstige Einfluſs der SS. auf das Malz kommt daher, daſs diese die Herst. des neuen Gleichgewichtszustandes begünstigen. Die optimale alkal. Rk. ist dieselbe für das frische, wie das bereits erregte oder abgeschwächte Malz. Bei der normalen Saccharifikation der Stärke ist der Verlauf ein derartiger, als wenn das Amylopektin allein von einer Diastase, die während der Autoexcitation des Malzes secerniert wird, angegriffen wäre. Da die Umwandlung reiner Stärke in Maltose sich ungemein schnell vollzieht, scheinen die restierenden Dextrine der gewöhnlichen Saccharifikation ausschlieſslich von dem Amylopektin herzurühren, das bereits verflüssigt, jedoch noch nicht verzuckert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1387—92. [18/6.*].) RONA.

Josef Urban, *Eine in der groſsen Praxis beobachtete Substitution von Kaliumoxyd durch Natriumoxyd in der Rübe.* Die auſserordentliche Entw. des dunkelgrünen Blattwerkes bei *Rüben*, die auf einem sandig humosen, stark mit Chilesalpeter gedüngten Boden standen, veranlaſste Unterss. dieser Pflanzen, aus deren Ergebnissen Vf. folgert: 1. Die Zus. der Asche sowohl der Wurzel als des Krautes der *Zuckerrübe* ändert sich je nach dem Boden, der Wrkg. der Düngung u. anderen Einflüssen. — 2. Die Rübe ist imstande, eine bedeutende Menge Natriumsalze aufzunehmen, deren Menge gröſser sein kann als die der Kaliumsalze, welche aber in Bezug auf ihren Einfluſs bei der B. des Zuckers nicht durch Na-Salze ersetzt werden können. — 3. Ein hoher Zuckergehalt erfordert ein bestimmtes Verhältnis von K_2O : N in der Rübe, welches 1 : 1 nahe kommt. — 4. Ein groſses Übergewicht des N über das K_2O zeigt sich durch mächtige Entw. des Krautes, seine dunkelgrüne Färbung und sein gegenüber der Wurzel viel bedeutenderes Gewicht. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 397—402. Mai. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

L. **Hugounenq**, *Untersuchungen über Vitellin.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 115—39. Mai. — C. **1906**. I. 572.) RONA.

Alfred Schittenhelm und **Ernst Bendix**, *Vergleichende Untersuchungen über die Purinkörper des Urins beim Schwein, Rind und Pferd. Bemerkungen über die Guaningicht der Schweine.* Aus den Unterss. der Vff. über das quantitative Verhältnis zwischen Harnsäure und Purinbasen geht hervor, dafs im Schweineurin die Menge der Purinbasen gröfser wie die der Harnsäure ist. Die Basenmenge steigt beim Hungertier erheblich an. Beim Rinde findet man wie beim Menschen viel Harnsäure und wenig Basen. Beim Pferd hingegen war die Menge der Purinbasen 7—8 mal so grofs wie die der Harnsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 140—44. 12/6. [4/5.].) ROna.

Walter Jones und **C. R. Austrian**, *Über die Verteilung der Fermente des Nukleinstoffwechsels.* Vff. haben Unterss. unternommen über die Verteilung der Fermente „*Guanase*", „*Adenase*" und „*Xanthooxydase*" (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 343 u. **44**. 1; C. **1904**. II. 998 u. **1905**. I. 1034) in den Organen von Schwein, Hund und Kaninchen und gefunden, dafs jede der untersuchten Säugetierarten alle drei Fermente enthält, dafs aber die Verteilung in den Organen verschieden und für jede Art charakteristisch ist. So enthält beim Schwein die Milz normalerweise nur Adenase, die Leber aufserdem noch Xanthooxydase, aber keine Guanase, das Pankreas hingegen Guanase und Adenase, aber keine Xanthooxydase. Beim Hunde enthält die Milz (wie beim Rinde) Guanase, Adenase und Xanthooxydase, das Pankreas wahrscheinlich nur Adenase, die Leber reichlich Guanase, jedoch nur eine Spur Adenase und keine Xanthooxydase. Kaninchenleber Guanase und reichlich Xanthooxydase, dagegen keine Adenase. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 110 bis 129. 12/6. [25/4.] JOHN HOPKINS-Univ. Physiol.-chem. Lab.) ROna.

Sigval Schmidt-Nielsen, *Über die vermeintliche Identität von Pepsin und Chymosin.* Vf. weist zunächst darauf hin, dafs HAMMARSTEN bereits im Jahre 1874 (vgl. MALYs Jahresberichte **2**) angenommen hat, dafs dem Pepsin in saurer Lsg. unabhängig vom Chymosin eine milchkoagulierende Wrkg. zukommt, und dafs bei der Richtigkeit dieser Annahme den PAWLOWschen Unterss. in Bezug auf die Identität von Pepsin und Chymosin (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 415; C. **1904**. II. 1329) keine Beweiskraft beigemessen werden kann. — Um zu entscheiden, ob Chymosin und Pepsin identische Enzyme sind oder nicht, hat Vf. mit HCl angesäuerte Infusionen aus Kalbsmagen bei ca. 40° so lange erhitzt, bis sie nach erfolgter Neutralisation mit $^1/_{10}$-n. Lauge Milch im Verhältnis 1 : 5 bei 38—40° erst in ca. 4—6 Stdn. zur Gerinnung brachten (Lsg. A). Ein anderer nicht erwärmter Teil der sauren Infusion (Lsg. B) wurde ebenfalls neutralisiert und bis zur selben schwach labenden Wrkg. wie A verdünnt. Brachte man beide Lsgg. auf denselben Säuregrad, so mufsten sie, falls sie einiges Enzym enthielten, Milch in ungefähr derselben Zeit koagulieren und das Fibrin mit etwa derselben Geschwindigkeit verdauen. Die Verss. zeigen, dafs die Lsg. A — trotz derselben oder schwächeren Labwrkg. als Lsg. B bei neutraler Rk. — bei saurer Rk. immer einer viel kräftigeren Milchkoagulation fähig war und auch eine viel kräftigere Pepsinverdauung ausübte. Ein Parallelismus zwischen der milchkoagulierenden Wrkg. bei neutraler Rk. und der Pepsinverdauung bei saurer besteht nicht, folglich kann das Chymosin mit dem Pepsin nicht identisch sein. Weitere Verss. zeigen, dafs das für Chymosin bei neutraler Rk. gültige „Zeitgesetz" für das die angesäuerte Milch koagulierende Agens, sei dies Pepsin, modifiziertes Chymosin oder ein neues Enzym, keine Gültigkeit hat. — Zum Schlufs weist Vf. darauf hin, dafs durch bereits sehr kleine Säuremengen (0,1—0,2 ‰ HCl) die Koagulation der Milch erheblich gesteigert werden kann und dies leicht zur Annahme von grofsen Enzymmengen Anlafs geben kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 92—109. 12/6. [24/4.] Upsala. Med.-chem. Inst.) ROna.

P. A. Levene und **W. A. Beatty**, *Über das Vorkommen von Prolinglycylanhydrid bei der tryptischen Verdauung der Gelatine.* Die Verb. $C_7H_{10}N_2O_2$, welche LEVENE (Journ. of Exper. Med. **8**. 180; LEVENE, WALLACE, Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 143; C. **1906**. I. 1363) bei der tryptischen Verdauung von Gelatine gewonnen hat, wird bei der Hydrolyse in α-Prolin und Glykokoll gespalten u. ist als *Prolinglycylanhydrid* aufzufassen. 1,5 g der Verb. wurden 5 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Entfernung der überschüssigen HCl mit Methylalkohol oder absol. A. ausgezogen. Es blieb das *Glykokoll*, $C_2H_5O_2N$, ungelöst. Durch Eindampfen der alkoh. Lsg. wurde das *aktive α-Prolin* (F. 205°), $C_5H_9O_2N$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2060—61. 16/6. [7/5.] New-York.) SCHMIDT.

W. Sawjalow, *Muskelarbeit und Eiweifsumsatz.* Unterss. an isolierten Katzen- und Kaninchenherzen zeigten in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher, dafs die Muskelarbeit in keiner funktionellen Beziehung zum Eiweifsumsatz steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 85—86. 12/6. [15/4.] Odessa. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Pierre Fauvel, *Über die Ausscheidung der endogenen Purine (Alloxurkörper) und der endogenen Harnsäure.* Unterss. an zwei Individuen ergaben, dafs die Menge der ausgeschiedenen endogenen Purine und der Harnsäure bei demselben Individuum bei purinfreier Kost (gleichgültig, ob Milchnahrung, milchvegetarische oder reinvegetarische Diät) konstant ist, u. von einem Individuum zum anderen nur sehr wenig zu variieren scheint. Im Durchschnitt ist sie in 24 Stdn. für die Purine 0,4—0,5 g, für die Harnsäure 0,28—0,35 g. Diese Zahlen sind von dem eingeführten Eiweifs u. dem ausgeschiedenen Harnstoff unabhängig. Es besteht also kein konstantes Verhältnis zwischen der Harnsäure oder den Purinen und dem Harnstoff, wie es auch keins zwischen Harnstoff-N und Gesamt-N gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1292—94. [5/6.*].) RONA.

Pierre Fauvel, *Einfluſs von Schokolade und von Kaffee auf die Harnsäure.* Die Methylxanthine der Schokolade u. des Kaffees (Theobromin und Kaffeïn) erhöhen merklich die Harnpurine, nicht im geringsten jedoch die Harnsäure und verhindern die Fällung dieses Körpers durch SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1428—30. [18/6.*].) RONA.

A. Desgrez und **Bl. Guende**, *Einfluſs der Phosphorsäure, der Mono- und Trinatriumphosphate auf den Stoffwechsel.* Stoffwechselverss. an Meerschweinchen mit den genannten Körpern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1440—42. [18/6.*].) RONA.

Oliver E. Closson, *Die Ausscheidung des Kreatinins.* Kreatinin ist stets im Urin vorhanden und ist von der Zufuhr von Kreatin u. Kreatinin in der Nahrung unabhängig. Es ist als endogenes Stoffwechselprod. aufzufassen. Die tägliche Ausscheidung an endogenem Kreatinin ist für jedes Individuum ein in engen Grenzen schwankender Wert. Er bildet gewissermafsen einen Ausdruck für die Gröfse des am Stoffwechsel beteiligten Gewebes. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 252—67. 1/6. Sheffield. Lab. of Physiol. Chem. Yale Univ.) ABDERHALDEN.

B. J. Dryfus und **C. G. L. Wolf**, *Die physiologische Wirkung des Lanthans, Praseodyms und des Neodyms.* Äquimolekulare Lsgg. der Chloride des Lanthans, des Praseodyms und Neodyms zeigen zunehmende Giftwrkg. mit steigendem Mol.-Gew. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 314—23. 1/6. New-York City. Chem. Lab. Cornell Univ. Med. College.) ABDERHALDEN.

Hermann Dold, *Über die Wirkung des Äthylalkohols und verwandter Alkohole auf das Froschherz.* Vf. stellt fest, daſs alle Alkohole, und vor allem die niederen, erst erregend u. dann lähmend auf das Herz wirken. Es ergab sich dieses Resultat aus Durchspülungsverss. des Herzens mit alkoh. Lsgg. Die erregende Wrkg. tritt, namentlich bei höheren Alkoholen, nur dann zutage, wenn sehr verd. Lsgg. verwendet werden. Diese Verss. sind am Froschherz ausgeführt. (PFLÜGERs Arch. **112**. 600—22. 20/6.) ABDERHALDEN.

E. Erdmann, *p-Phenylendiamin als Kosmetikum und Eugatol als sein Ersatz.* Vf. wendet sich gegen BLAU über das p-Phenylendiamin (Pharm. Post **38**. 752; C. **1906**. I. 381), worin die Anschauungen des Vfs. über die Giftigkeit dieser Base u. namentlich über ihre Schädlichkeit als Haarfärbemittel kritisiert u. angezweifelt worden waren. Vf. wiederholt hier seine früheren Behauptungen, unter Heranziehung neuer Beweisgründe aus Tierversuchen. — Demnach ist, nach Angabe des Vfs., die Base als Mittel zur Färbung lebenden Menschenhaares durchaus unzulässig. Dabei ist die Meinung BLAUs, daſs nur zersetzte p-Phenylendiaminlsgg. die Reizwirkungen ausüben, unzutreffend; denn es sei durch Verss. des Vfs. nachgewiesen, daſs im Gegenteil das Endprod. der Oxydation, die sog. BANDROWSKIsche Base, keine starken Wirkungen mehr auf den Tierorganismus ausübe. — Daſs man die Ansicht über die Giftigkeit des p-Phenylendiamins auch von seiten der deutschen Gesetzgebung anerkenne, hat seinen Ausdruck darin gefunden, daſs durch Bundesratsbeschluſs vom 1/2. 1906 das p-Phenylendiamin in das Verzeichnis der Gifte, Abteilung 3, aufgenommen worden sei, so daſs jetzt alle im Handverkauf abgegebenen, p-Phenylendiaminlsgg. enthaltenden Gefäſse mit der Aufschrift „Gift“ versehen werden müssen. Zum sicheren Nachweis von p-Phenylendiamin schlägt Vf. an Stelle der ihm nicht charakteristisch genug erscheinenden BLAUschen *Ligninrk.* (loc. cit.) vor, die zur Unters. vorliegende alkal. gemachte u. filtrierte Fl. mit Ä. auszuschütteln und den nach Verdunstung des Ä. verbleibenden Rückstand entweder direkt auf seinen F. zu prüfen oder ihn vorher durch Sublimation zu reinigen. Dieser Rückstand kann dann noch den übrigen charakteristischen Rkk. des p-Phenylendiamins — B. von Chinondichlordiimin mit Chlorkalklsg., Grün- bezw. Violettfärbung durch Zusatz von $FeCl_3$ etc. — unterworfen werden.

Vf. hat schlieſslich in Gemeinschaft mit **Tomaszewski** die Frage des Ersatzes von p-Phenylendiaminlsgg. als Haarfärbemittel zu beantworten gesucht. Nach Prüfung einer Reihe aromatischer Basen gelang es schlieſslich, in der *p-Aminodiphenylaminosulfosäure* und *o-Aminophenolmonosulfosäure* zur Haarfärbung geeignete Substanzen ausfindig zu machen. Eine Mischung der in W. gelösten Na-Salze der beiden Sulfoss. wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen *„Eugatol“* als Färbemittel für lebendes Menschenhaar in den Handel gebracht. Auf Grund ausgedehnter klinischer Verss. habe sich das Eugatol als hygienisch einwandfrei erwiesen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1053—54. 3/5. [8/6.]; Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 291—93. [2/6.] Halle a. S. Labor. f. angew. Chemie d. Univ.). HÖNIGSBERGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Bordas u. Touplain, *Über die Schnelligkeit der Absorption von Gerüchen durch die Milch.* Milch, welche in formaldehydhaltiger Atmosphäre aufbewahrt wird, absorbiert ungemein rasch diesen Aldehyd. So lieſs sich in einer Milch, welche in einem Raume stand, dessen Luft *Formaldehyd* im Verhältnis von 1 : 100000 enthielt, dieser Aldehyd bereits nach einigen Minuten deutlich nachweisen. Die

Absorption des Formaldehyds scheint um so rascher vor sich zu gehen, je frischer die Milch ist. Man könnte daran denken, die Milch zum Nachweis von Formaldehydspuren in der Luft heranzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1204—5. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Lindet u. L. Ammann, *Beitrag zur Kenntnis der löslichen Eiweifsstoffe der Milch.* Das Drehungsvermögen des Milchserums, verglichen mit demjenigen des Laktalbumins (— 30 bis — 37°) deutet darauf hin, dafs letzteres von einem zweiten l. Albuminoid von höherem Drehungsvermögen begleitet wird. Dieses zweite Albuminoid ist nichts anderes als Kaseïn, welches durch seine Verb. mit Calciumphosphat l. gemacht worden ist. HAMMARSTEN hat durch Auflösen von Kaseïn in Kalkw. und Neutralisieren des Alkalis durch Phosphorsäure eine ähnliche Verb. dargestellt, in der, wie Vff. gefunden haben, ein Kaseïnat vorliegt. Die durch Sättigen des Calciumkaseïnats mittels Phosphorsäure entstehende Fl. ist selbst nach dem Filtrieren durch Kaolin trüb, sie wird indessen klar, wenn man den kolloidalen Teil des Calciumphosphokaseïnats durch Lab zum Gerinnen bringt. Die gel. bleibende Eiweifssubstanz, welche durch Quecksilbersulfat gefällt werden kann, besitzt das $[\alpha]_D$ — 116° 2′, welches dem $[\alpha]_D$ der Lsgg. des Kaseïns in Alkalien, wie Soda, Natronlauge oder Kalkw., entspricht. Das Calciumphosphokaseïnat findet sich auch in dem Bodensatz der Rahmzentrifugen vor.

Behandelt man ein filtriertes Milchserum oder die Milch selbst mit Lab, so erniedrigt sich das $[\alpha]_D$ des Milchserums um dasjenige des geronnenen Calciumphosphokaseïnats. Man kann auf diesem Wege den Albumingehalt der Milch bestimmen, wobei man nur nötig hat, die Milch mit Lab zu versetzen, das Serum durch Kaolin zu filtrieren und das $[\alpha]_D$ der Eiweifsstoffe zu ermitteln, indem man letztere durch Quecksilbersulfat fällt, die Menge an Albumin und Kaseïn, welche diesem $[\alpha]_D$ entspricht, berechnet und den gefundenen Wert auf 920 ccm Serum = 1000 ccm Milch bezieht. Gefunden wurden auf diese Weise in Kuhmilch 2,3—4,3 g, in 3 Tage alter Kolostralmilch 6,8 g, in Ziegenmilch 4,2 g, in Schafmilch 8,2 g Albumin pro l.

Zur Erklärung der Milchgerinnung hat man demnach nur die allgemeinen physikalischen Theorien über die Koagulierung der Kolloide heranzuziehen, die chemische Theorie von HAMMARSTEN aber zu verlassen. Das Lab wirkt nur auf den kolloidalen Teil des Calciumphosphokaseïnats. — Zu erklären wäre noch, weshalb eine und dieselbe Verb. z. T. die kolloidale, z. T. die gel. Form annimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1282—85. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Varenne, *Die französischen Liköre.* Es werden die Geschichte u. die Entw. der Likörindustrie in Frankreich sowie die Ursachen behandelt, welche die Überlegenheit der feinen französischen Liköre bedingen. Als die besten Liköre sind diejenigen anzusehen, welche bei einem gemäfsigten Gehalt an Aroma möglichst reich an Zucker und arm an Alkohol sind. Die Liköre, speziell die zuckerreichen, besitzen nicht nur als Genufsmittel, sondern auch als Nahrungsmittel, ihrer Zuträglichkeit wegen, Bedeutung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1167 bis 1168. April. Vortrg., geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

A. Beythien, Paul Bohrisch und **Hans Hempel**, *Über die Zusammensetzung der 1905er Citronensäfte.* Vff. teilen zunächst die nach dem Additionsverf. FARNSTEINERS umgerechnete Tabelle ihrer Unterss. von Citronensäften aus dem Jahre 1904 (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 449; C. **1905**. I. 1671) mit, welche ergab: Gesamtcitronensäure, wasserfrei 6,430—7,710, Gesamtzucker als Invertzucker 0,011 bis 2,550, Mineralstoffe 0,402—0,598, Alkalität 4,990—7,470 ccm n. Lauge, N = 0,038 bis 0,073, P_2O_5 = 0,019—0,031, Extrakt, direkt 7,635—10,164, nach der Additions-

methode 7,839—10,888, totaler Extraktrest 0,614—1,000. — Zur Vervollständigung der Kenntnis der Zus. des Citronensaftes untersuchten sie weitere Säfte. Sie preßten Citronen verschiedenster Provenienz gut aus und hielten die Säfte 8 Tage lang auf 30°. Nach Auffüllen zum ursprünglichen Gewicht mit W. und Kolieren wurden sie mit 10 Vol.-% A. versetzt u. nach einigen Tagen durch Filtrieren von den Pektinstoffen befreit. Außer den gewöhnlichen Substanzen bestimmten sie auch die flüchtigen SS., das sogenannte Glycerin und die in Form von Estern vorhandene Citronensäure, letztere besonders deshalb, weil ein kleiner Teil der Citronensäure durch den A.-Zusatz sonst der Best. durch Titrieren verloren geht. Die erhaltenen Werte schwanken sehr, besonders geben saftreiche Citronen gehaltsärmere Säfte, auch scheinen die 1905er Säfte dünner als die 1904er zu sein; der totale Extraktrest betrug 1905 0,597, gegen 0,777 im Jahre 1904. Zum Vergleich stellen Vff. Analysen „garantiert reiner" Citronensäfte von 1905 gegenüber, von denen der größte Teil normale Zus. zeigt, nur einige haben einen auffallend hohen Gehalt an flüchtigen SS., welche offenbar durch Essiggärung entstanden sind. — Wenn LÜHRIG dagegen sehr niedrige Werte erhalten hat, so kann dies ebenfalls darauf beruhen, daß er saftreiche Citronen gepreßt hat, welche gewöhnlich nicht zur Saftbereitung Verwendung finden. Einen Grenzwert für den N-Gehalt, wie LÜHRIG vorschlägt, halten Vff. noch nicht für zeitgemäß, ebenso wie für Glycerin.

Bezüglich der Ammoniakprobe von KÜTTNER u. ULRICH prüften Vff. die Vermutung KÖPKEs (Pharm. Centr.-H. **47**. 974; C. **1906**. I. 385), daß sie auf Eisengehalt beruhe, fanden aber keine Bestätigung und glauben, die Braunfärbung auf andere Ursachen, Bestandteile organischer Natur, zurückführen zu müssen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **11**. 651—61. 1/6. [Mai.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) DITTRICH.

Küttner u. Ulrich, *Zusammensetzung von naturreinen Citronensäften.* Infolge Abweichungen von den Resultaten FARNSTEINERs (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **6**. 1—22; C. **1903**. I. 539 u. Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **8**. 603—5; C. **1905**. I. 114) untersuchten Vff. im Jahre 1905 notorisch reine, zum Teil selbst ausgepreßte Säfte. Da die Säfte von Citronen verschiedener Provenienz sowohl aus verschiedenen Lagen, wie aus verschiedenen Jahreszeiten waren, so sind naturgemäß auch die daraus hergestellten Säfte verschieden, und die Gehaltszahlen bewegen sich in weiten Grenzen. Am gehaltreichsten sind jene der Winterschnittcitrone (Ernte im November), hierauf folgen die Säfte aus der Verdellicitrone (Haupternte im Juli u. und August), welchen gleichgestellt jene der Bastardcitrone (Ernte im September) sich anschließen, worauf als am wenigsten gehaltreich die Säfte der Bianchetticitrone (Ernte im April und Mai) zu nennen sind. (Analysenzahlen siehe im Original.)

Der Säurerückgang der Säfte wird von FARNSTEINER auf Esterbildung zurückgeführt; da jedoch auch auch bei alkoholfreien Säften der Säuregehalt zurückging, müssen noch andere Körper entstehen, deren Isolierung aber bisher nicht gelang.

Zum Schutz gegen Essigsäurebildung setzt man entweder mindestens 5% A. oder, wenn man diesen vermeiden will, 0,1—0,4% 75%ig. Ameisensäure hinzu. Bei Ermittlung der flüchtigen S. geht die Ameisensäure mit über und muß deshalb zur Vermeidung von Irrtümern besonders bestimmt werden. Als Maximum flüchtiger S. setzen Vff. bei sonst einwandsfreier Beschaffenheit des Saftes 1,5% fest.

Da die erhaltenen Zahlen (siehe Original) in allen Fällen weit auseinanderliegen, und Grenzzahlen bisher nicht aufzustellen sind, empfehlen Vff., ähnlich wie bei Wein, jährliche Statistiken von Citronensäften bekannter Provenienz zu machen. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 202—11. Leipzig. 15/6. [31/5.].) DITTRICH.

Eug. Collin, *Verfälschung von Nahrungsmitteln durch Reisspreu.* Vf. hat in jüngster Zeit Reisspreu häufig als Verfälschungsmittel von Viehpulvern, Pfeffer u. anderen pulverisierten Gewürzen aufgefunden. Der Nachweis erfolgt auf mkr. Wege, nachdem die betreffende Substanz zuvor mit sd. alkal. W. behandelt worden ist. Die Reisspreu widersteht dieser Behandlung sehr gut und ist dann leicht u. Mkr. zu erkennen. Die Abhandlung enthält eine Wiedergabe des mkr. Bildes von Reisspreu und Kleie. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 561—65. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. Zielstorff, *Agrikulturchemie.* Bericht über die Fortschritte im zweiten Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 73—75. 20/2. 99—101. 5/3. 123—24. 20/3. Insterburg.) HAHN.

E. Blanck, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Aufnahme und Verteilung der Kieselsäure und des Kalis in der Tabakpflanze.* In Topfversa. wurde die Wrkg. einer Kaligabe in Form von *Martellin*, *Humuskieselsäure* bezw. Kaliumsulfat studiert. Das Martellin enthielt 60,98% SiO_2, davon 46,25% in W. l., 16,25% K_2O und 4,95% H_2O. Die Humuskieselsäure 16,64% W., 31,745% Asche, 51,615% organische Substanz, davon 11,23% in W. l., 18,02% SiO_2, davon 4,19% in W. l., 2,72% K_2O, 7,26% Na_2O, 0,166% P_2O_5, und 0,685% N. Die mit K_2SO_4 gedüngte Pflanze blieb in der Erntemenge gegenüber den andern stark zurück, wohl eine Wrkg. der konz. Bodenlsg. (30 g K_2O auf 7 kg Boden). Der Gehalt an SiO_2 war in der mit Martellin gedüngten Pflanze am höchsten, in der mit K_2SO_4 gedüngten am niedrigsten. Die Blattfläche enthält am meisten SiO_2, die Rippen weniger und der Stamm am wenigsten. Der K_2O-Gehalt war bei der mit Martellin und K_2SO_4 gedüngten Pflanze nahezu gleich, bei der mit Humuskieselsäure gedüngten viel niedriger. Bei allen Pflanzen enthielten die Rippen den größten, der Stamm den kleinsten Gehalt an K_2O. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 243—48. 25/5. Kaiserslautern. Kreis-Feld-Vers.-Station.) MACH.

A. J. Swaving, *Untersuchungen über die Ursachen des Auftretens niedriger Reichert-Meifslscher Zahlen bei niederländischer Butter.* (1903, IV. Reihe.) Durch frühere Versa. war festgestellt worden, daſs Beifütterung von Futterrüben einen günstigen Einfluſs auf die RMZ. ausübt, und es wurde jetzt untersucht, ob dies auf der Beigabe stärkeartiger Körper (Zucker) oder N-haltiger Nichteiweiſskörper oder beiden Umständen beruhe. Aus den zahlreichen tabellarisch und graphisch dargestellten Versa. geht hervor, daſs Beifütterung von Grasensilage keinen oder nur geringen Einfluſs auf die RMZ. hat, daſs dagegen Luzernensilage vorteilhaft wirkt, Heu und Leinkuchen eine Erniedrigung hervorrufen, dieselben, sowie Gerstenmehl und Leinkuchen oder Zucker und Leinkuchen nur dann von Einfluſs sind, wenn gleichzeitig Luzerne- oder auch Grasensilage gegeben wird. Eine Aufklärung obiger Frage konnten die Versa. nur insoweit bringen, als Beifütterung von Kohlehydraten **ohne** Ensilagefütterung keine Bedeutung für die Erhöhung der RMZ. besitzt, doch stützen dieselben die 1902 ausgesprochene Ansicht, „daſs leicht zersetzbare Kohlehydrate nur dann einen günstigen Einfluſs auf die B. der flüchtigen Fettsäuren ausübe, wenn dieselben zu gleicher Zeit mit Stoffen gefüttert werden, die sich schon in Gärung befinden, oder wenn sie dem Milchvieh in einer Form gegeben werden (Futter- und Zuckerrüben), in welcher sie leicht und schnell in Gärung übergehen“. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 505—20. 1/5. 1906. [Sept. 1904.] Goes (Holland). Landw. Vers.-Station.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Die Reaktionsgeschwindigkeit in Silikatschmelzen.* Vf. kommt zu dem Schluſs: Die Verhältnisse der Silikate werden durch die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit, Schmelz-, Kristallisations-, Lösungsgeschwindigkeit, Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht in der dissociierten Schmelze einstellt, u. spezielle Reaktionsgeschwindigkeit zweier aufeinander wirkender Stoffe beherrscht. In den wenig viskosen Silikaten ist diese bedeutend gröſser als in den stark viskosen, daher ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Viskosität. (Z. f. Elektroch. **12**. 413—14. 15/6.) ETZOLD.

d'Arsonval u. Bordas, *Nachtrag zur Abhandlung über die tiefen Temperaturen und die chemische Analyse.* (Cf. S. 156.) Zur Vakuumdest. bei tiefen Temperaturen genügt die Evakuierung mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe. Nur in vereinzelten Fällen, z. B. bei der Dest. einiger sehr alkoholreicher, sirupöser Fll., ist es notwendig, die Quecksilberpumpe oder die DEWARsche Methode zu benutzen. Die Vff. wollen auf diese Fälle noch zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1179. [28/5.*].) SACKUR.

P. Weiſs, *Bemerkung zu der Mitteilung von Erich Kaiser über die ist Krallform des Magnetkieses.* Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 261; C. **1906**. I. 1758 folgerte KAISER aus vom Vf. angestellten Verss., daſs der Magnetkies rhombisch ist. Vf. zeigt, daſs er selbst bereits diesen Schluſs gezogen hat. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 338. 1/6. Zürich.) HAZARD.

Eugen Hussak, *Über die chemische Zusammensetzung des Chalmersits.* Reichlicheres Material der ST. JOHN del REY Gold Mining Cie., Ltd., gestattete die Ausführung einer neuen Analyse, bei welcher FLORENCE 43,13 Fe, 22,27 Cu, 35,11 S fand, woraus sich die Formel $CuFe_2S_3 = Cu_2Fe_4S_6 = Cu_2S + Fe_4S_6$ ergibt (vgl. Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1902**. 69—72; C. **1902**. I. 680). (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 332—33. 1/6. São Paulo.) HAZARD.

Joh. Königsberger u. Wolf. J. Müller, *Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten.* Vff. stellten sich die Aufgabe, die Entstehung von Mineralien unter Bedingungen zu studieren, welche in der Natur die B. von Kluftmineralien bewirken. Dieselben entstehen wahrscheinlich infolge von Abkühlung der Lsg., deshalb ist es notwendig, die meist labilen bei hohen Temperaturen unter Druck gebildeten Reaktionsprodd. von den bei der Abkühlung auskristallisierenden abzutrennen. Erforderlich bei den Verss. ist, daſs im Erhitzungsrohr filtriert werden kann, ohne daſs etwas von den eingeschlossenen Fll. u. Gasen entweicht, daſs der Rohrinhalt geschüttelt, in allen Teilen gleichmäſsig erwärmt u. vom Rohrmaterial chemisch nicht beeinfluſst wird. Um das zu erreichen, wurde in eine 400 mm lange, mit 1 mm starker Platiniridiumfütterung ausgekleidete Stahlröhre von 36 mm äuſserem und 25 mm innerem Durchmesser ein Platinrohr mit Siebboden eingesetzt, durch dessen Mitte ein kleines, gleichfalls mit Sieb versehenes Platinröhrchen von 5 mm Weite geschoben wurde. Das groſse Rohr wurde durch einen Schraubendruckverschluſs dicht geschlossen, mittels eines Heiſsluftmotors geschüttelt, elektrisch auf 420° angewärmt und behufs Filtrierens mit dem ganzen Ofen umgedreht. In einer gröſseren Anzahl von Verss. wurde Thüringer Glas, Obsidian, Quarz, Muscovit, Diopsid, Adular verschieden lange u. bei verschiedenen Temperaturen mit W.,

Na_2CO_3 u. CO_2 in wechselnden Verhältnissen behandelt u. die Bodenkörper, die Lagg. sowie die Ausscheidungen aus letzteren genau untersucht. Von den Resultaten sei folgendes wiedergegeben: Quarz ist von Zimmertemperatur bis 420° in Ggw. von Alkalicarbonaten, Chloriden u. freien Säuren die stabile sowohl im Filterrohr wie als Prod. von Bodenkörperrkk. auftretende Form der Kieselsäure. — In reinem W. ist Quarz auch bei hohen Temperaturen wl. — In gröfseren Mengen kristallisiert Quarz bei der Abkühlung aus infolge Verschiebung des chemischen Gleichgewichts (z. B. zwischen Kieselsäure, Alkalihydrat und CO_2) bewirkt durch starke Abnahme der Aciditāt der Kieselsäure bei sinkender Temperatur. — Infolge der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Alkalihydrat u. Kieselsäure erhält man (auch bei Ggw. kleiner Mengen von Al-Verbb.) nur einen Teil der Kieselsäure als Quarz, den anderen amorph (Opal). Unter 200° scheint in reinem W. oder in Alkalisilikatlsg. eine wasserhaltige Kieselsäure stabil zu sein, nicht das Anhydrid. Gleichzeitig mit dem Quarz können Chalcedon stets, u. beim Fehlen von Carbonaten auch Tridymit durch Bodenkörperrkk. als labile Verbb. entstehen. Da alle diese labilen Verbb. bei 360° trotz starken Schüttelns 48 Stunden haltbar waren, bestätigen sie die Regel VAN'T HOFFS von der Haltbarkeit labiler Verbb. infolge hoher Valenz. — Werden die Bodenkörperrkk. nicht ausgeschaltet, so dürfen weder Diagramme für Silikatgleichgewichte aufgestellt, noch die Phasenregel in Anwendung gebracht werden. — Die Kieselsäure nimmt mit steigender Temperatur rascher an Aciditāt zu als die Kohlensäure, Borsäure etc. — Ca-Carbonat besitzt in W. von annähernd konstantem CO_2-Gehalt keine Löslichkeit, die mit der Temperatur bis 350° zunimmt. — Feldspäte kristallisieren nur in Ggw. von CO_2 bei über 320° als Prodd. von Bodenkörperrkk. aus. Bei welchen Temperaturen sie in wss. Lagg. stabil sind, ist unbekannt. — Zeolithe wurden nicht erhalten, wo die Bodenkörperrkk. bei über 300° erfolgten. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 339—48; 1/6. 353—72; 15/6. Freiburg i. B. u. Mülhausen i. E.) HAZARD.

Eugen Hussak, *Über Gyrolith und andere Zeolithe aus dem Diabas von Mogyguassú, Staat São Paulo, Brasilien. Gyrolith* füllt in Gestalt kugeliger, von radial gestellten dünnen Blättchen gebildeter Aggregate, die bald weifs, bald hell- bis dunkelgrün gefärbt sind, die centralen Teile von Klüften im Diabas mehr oder weniger aus. Er enthält Einschlüsse von Laumontit, nicht aber von Apophyllit, hat Härte 4, D. 2,409, ist optisch-einachsig, negativ doppeltbrechend und hat nach FLORENCE in der weifsen Varietät die Zus. 1, während in der dunkelgrünen 7,36 Fe_2O_3 + Al_2O_3 und 0,32 MnO nachgewiesen wurden. — Der *Laumontit* (D. 2,321) hat die Zus. 2:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O (bezw. Glühverl.)	Summe
1.	52,77	0,73	33,04	0,35	0,41	12,58	99,88
2.	51,94	20,09	11,40	0,77	0,48	16,10	100,78.

(Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 330—32. 1/6. São Paulo.) HAZARD.

Eugen Hussak, *Über das Vorkommen von gediegen Kupfer in den Diabasen von São Paulo.* Die Diabase Brasiliens liefern bei der Verwitterung die „terra roxa", einen für den Kaffeebau geschätzten Laterit, und sind ziemlich weit verbreitet. In einem solchen unweit Botucatù füllt Chalcedon gröfsere flache Hohlräume aus. Zwischen diesem und der Wandung befindet sich ca. 1 mm dick eine schwarze, krümelige, kohleähnliche M., die nach verschiedenen Rkk. ein wasserreiches Eisensilikat ist, selbst kein Cu enthält, wohl aber viele dünne, unregelmäfsige, stark glänzende, 2—3 mm grofse Blättchen von gediegen Cu völlig umschliefst. Im Diabas ist kein Cu nachzuweisen, doch glaubt Vf., dafs man das-

selbe auf ursprünglich fein verteilten Kupferkies zurückführen dürfe. Ein anderes Vorkommnis von Diabas auf der Fazenda Serodio, nahe São Simão, war blasenfrei, führte aber das Eisensilikat mit gediegen Kupferblättchen auf schmalen Kluftflächen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 333—35. 1/6. São Paulo.) HAZARD.

Francis Laur, *Gold und Silber in der Trias von Meurthe-et-Moselle.* Sowohl aus Sandstein des unteren Lias, wie aus Muschelkalk wurde durch Bohrungen Material zutage gefördert, welches Au und Ag enthielt. In einem Falle betrug der Gehalt 39 g Au und 245 g Ag auf die Tonne. Das Material macht den Eindruck, als sei es durch Eintrocknen eines Seebeckens entstanden. In gleicher Weise würden auch die heutigen Meere Goldlagerstätten bilden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1409—12. [18/6.*].) HAZARD.

Habermann, *Einige Versuche über die Autoxydation der Steinkohle.* Die Erscheinungen der Lagerungsverluste und Selbsterhitzung der Steinkohle sind auf gewisse Verbb. der äuſserst kompliziert zusammengesetzten Kohlensubstanz zurückzuführen, die O bei gewöhnlicher Temperatur aus trockener wie feuchter Luft absorbieren. Da dieser O weder durch Evakuation, noch durch Erhitzen als solcher ausgetrieben werden kann — beim schwachen Glühen oder Kochen O-gesättigter Kohle entweicht CO_2 —, und eine solche Kohle stark oxydierende Wrkg. äuſsert z. B. auf H_2S, welcher nach CALVERT zu H_2SO_4 oxydiert wird, ist nicht eine bloſs kapillare Verdichtung, sondern mit WEISBACH und ENGLER (kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation 1904) eine mindestens lose, zunächst superoxydartige, chemische Verb. des O mit der Kohle anzunehmen. Vf. konnte unter verschiedenen Modifikationen, unter Berücksichtigung von Grenztemperaturen etc., mittels Chromsäure u. Ä. oder Titansäure gleichwohl eine Peroxydrk. nicht erhalten. Nach dem übereinstimmenden Versuchsergebnis verschiedener Beobachter nimmt die Verwandtschaft der oxydabeln Kohlensubstanz unter dem Einflusse erhöhter Temperatur zu, wie auch in der Praxis beobachtet werden kann, daſs Kohlengrus, der zufällig in der etwas geöffneten Retorte eines auſser Betrieb stehenden Ofens lagert und durch Hitze des Nachbarofens mit erwärmt wird, nach einiger Zeit in glimmendem Zustande aus der dunklen Retorte gezogen werden kann. Die Temperatur des Kohlengruses ist durch Einw. des über die erwärmte Kohle hinstreichenden Luftsauerstoffs von den anfangs beobachteten 60—100° stellenweise auf 360° gestiegen. Falls bei auffallendem Tageslichte die beginnende Rotglut des knisternden gezogenen Gruses nicht erkennbar sein sollte, kann man sich durch ein auf den Haufen geworfenes Blatt Papier oder ein Stückchen Holz, die dann in Flammen aufgehen, davon überzeugen. Der natürliche Verlauf des langsamen Oxydationsprozesses der Kohle, der bei gewöhnlicher Temperatur seinen Anfang nimmt, kann experimentell nicht dargestellt werden, weil infolge seiner Langsamkeit die entwickelte Wärme Zeit findet, durch Strahlung der Wahrnehmung verloren zu gehen. Es muſs das langsame Tempo der Selbsterhitzung unter der aufmunternden, „dissociierenden“ Wrkg. einer hinzugefügten Anfangstemperatur bei Verss. einfach beschleunigt werden. Vf. verwandte zu seinen Verss. zwei englische Kohlenmarken: 1. „Leversons Wallsend“ (1,2% W., 5% Asche, lufttrocken.) 2. „Bighwine“, anthrazitische Steinkohle (1,5% W., 3,8% Asche, lufttrocken), die von gröſseren, gerade entlöschten Anfuhrmengen schaufelweise entnommen, auf der Walze gebrochen, zu 6 mm Durchmesser Kohle sorgfältig ausgesiebt und während 36 Stunden öfter umgeschaufelt wurden. Als „Anstelltemperatur“ lieſsen sich in einer Retorte bei gleichmäſsigem Betriebe des Nachbarofens u. Schwankungen bis $\pm 2°$ während einer Beobachtungszeit von 8 Tagen 142° nahezu konstant einregulieren. Auf die Sohle dieser Retorte wurden 2 Luftzuführungsrohre (5/4″ Gasrohre) bis nahe an den Boden

reichend gelegt, zugleich 200 kg des Gruses eingefüllt, derart, daſs die durch die Rohre einströmende Luft durch ein Grusquantum von bestimmter abgeglichener Höhe und Abgrenzung — letsteres wurde durch ein horizontal verschiebbares Abschluſsblech erreicht — streichen u. durch das Steigrohr entweichen muſste. Durch das eingetragene Kohlenquantum wurde die Temperatur der Retorte, gemessen in der Kohle, in der Nähe der Berührungsstelle der Kohle mit Luft, auf 50, bezw. 40° erniedrigt. Die Temperatur der einströmenden Auſsenluft betrug 24—26°. Die erstere Kohle erreichte in 36—39 Stdn. regelmäſsig 250° u. in weiteren 10—12 Stdn. 300—350°, während die zweite unter gleichen Bedingungen und in gleichen Zeiten zunächst auf 175—180° kam und langsam weiter stieg. Um 300° waren regelmäſsig Stellen glimmender Kohle, zumeist in nächster Nähe der Luftberührung, während in den übrigen entfernter gelegenen Partien Erhöhung nur um wenige Grade über die Anfangstemperatur hinaus zu beobachten war. Bei Unters. der sich entwickelnden gasförmigen Prodd., die durch Absaugen in eine gekühlte Wasservorlage erhalten wurden, konnte neben CO_2 CH_3COOH und bei steigender Temperatur der Kohle in einigen stark gekühlten Destillaten auch Aldehyd nachgewiesen werden.

Kohle nimmt rasch Brom auf, anscheinend anfangs ohne, dann unter Austritt von Wasserstoff. O und Br scheinen in derselben Weise auf dieselben Gemengteile einzuwirken; Kohlen, welche rasch O aufnehmen, also zur Selbstentzündung neigen, werden auch rasch und viel Br aufnehmen. Für vergleichende Best. ist eine Halbnormal-Bromkaliumlsg. vorgeschlagen:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3Br_2.$$

Die erste der beiden untersuchten Proben verbrauchte 20 ccm dieser Lsg. entsprechend 800 mg Br, die zweite 10—15 ccm, entsprechend 400—600 mg Br, auf 1 g pulverisierte Kohle bezogen. Zur Prüfung mehrfacher Angaben, wonach frisch geförderte Kohle eine gröſsere Absorptionsfähigkeit für O habe, untersuchte Vf. mehrere Proben Kohle, wenigstens bezüglich der Bromrk., bei welcher die Stärkemehlrk. durch Tüpfelung benutzt wurde, und fand verhältnismäſsig niedrige Werte. (J. f. Gasbel. **49**. 419—22. [12/5.*] Greifswald.) BLOCH.

A. Müntz und **E. Lainé**, *Die Nutzbarmachung der Torflager für die intensive Produktion von Nitraten.* (Vergl. C. r. de l'Acad. des Sciences **141**. 861 u. **142**. 430; C. **1906**. I. 153 u. 1042.) Noch besser als Tierkohle läſst sich *Torf* verschiedener Herkunft zur *Nitrifikation* verd. Lagg. von $(NH_4)_2SO_4$ verwenden. Mittels 1 cbm zerkleinerten, mit $CaCO_3$ gemischten u. geimpften Torfes wurden in 24 Std. 6,55 kg Nitrate gewonnen; die Jahresproduktion von 1 ha berechnet sich danach auf 48000 Tonnen. Am wirksamsten waren die leichten, schwammigen, schwach zers. Torfsorten. Die Nitrifikation findet auch in stark nitrathaltigen Lagg. statt; selbst in 22%ig. Lag. Durch wiederholte Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ zu der anfangs verd. anzuwendenden Lag. (7,5‰ig.) und erneute Nitrifikation lassen sich daher konz., das Verdampfen lohnende Nitratlsgg. gewinnen. Mit 41,7 g Nitrat, die nach der 5. Überrieselung in 1 l erhalten wurden, ist die Grenze noch nicht erreicht. Das Temperaturoptimum des *Salpeter*bildungsprozesses liegt nahe bei 30°.

Auch als *Stickstoff*quelle zur Herst. des Ammoniumsulfats läſst sich der Torf verwenden. Bei trockner Dest. wird nur $^1/_{10}$ des Torf-N als NH_3 gewonnen, bei Dest. mit überhitztem Wasserdampf dagegen fast die gesamte Menge. Die Dest. mit Wasserdampf, bei der KW-stoffe, Wassergas, Teer und sonstige pyrogene Prodd. entstehen, erfordert etwas mehr Wärme, die aber durch den Torf selbst, bezw. die Destillationsgase geliefert werden kann. Die Möglichkeit liegt jedenfalls vor, die Torflager zur Herst. von Nitraten heranzuziehen; die gewinnbare N-Menge ist bei

der aufserordentlichen Mächtigkeit, in der die Torflager in vielen Ländern vorkommen, nahezu unbegrenzt.

Ob die intensiven Oxydationserscheinungen, die bei Verwendung des Torfes als Unterlage stattfinden, sich auch zur Reinigung von *Abwässern* nutzbar machen lassen, soll durch weitere Unterss. ermittelt werden. (C. r. de l'Acad. des sciences **142**. 1239—44. [5/6.*].) MACH.

F. Dienert u. Étrillard, *Über den Grad des Kalkgehalts von Brunnenwässern.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs die Brunnenwässer um so mehr mineralische Bestandteile enthalten, je länger sie mit dem Boden in Berührung stehen. Die Analysen der Vff. zeigen jedoch, dafs die Brunnenwässer verschiedenster Herkunft stets an $CaCO_3$ gesättigt sind und daher einen maximalen Kalkgehalt besitzen. Auch bei wochenlanger Berührung mit zugesetztem $CaCO_3$ ändert sich ihre Zus. u. ihre elektrische Leitfähigkeit nicht, allerdings nur, wenn die betr. Flaschen gut verschlossen sind, weil andernfalls CO_2 entweicht. Diese Konstanz des Kalkgehalts gilt nur für normale Verhältnisse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1236—38. [28/5.*].) SACKUR.

R. Nasini, F. Anderlini u. R. Salvadori, *Untersuchungen über Emanationen des Bodens in Italien. II. Gas vom Vesuv und von den Phlegräischen Feldern, den Aque Albule von Tivoli, vom Bulicame in Viterbo, von Pergine und von Salsomaggiore.* (Cf. Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 368; C. **1904**. II. 60.) Die Unterss. gehen Jahre zurück. Die Zus. der vulkanischen Emanationen wechselt fortwährend. PALMIERI hat beim Einführen von frischer Lava in die Bunsenflamme 1881 die He-Linie D_3 gesehen. Die Vff. haben ähnliche Materialien häufig untersucht. In der Solfatara di Puzzuoli haben sie Gase aufgefangen, die unter erheblichem Druck mit einer Temperatur von 130—132° austraten. Die Analyse zweier Proben, die in einer Entfernung von ca. 75 m entwichen, gab 0,6 H_2S, 98,4 CO_2, 0,15 O_2 u. 0,9 H_2S, 28,4 CO_2, 13,3 O_2. Analysen anderer Autoren werden zusammengestellt. Die von DE LUCA (1871) stimmen mit denen der Vff. (1897) recht gut überein. Die Emanationen der Hundsgrotte sind stärker mit Luft vermischt als die der „Ammoniakgrotte", die zu 96—97% aus CO_2 bestehen. Die aus der Vesuvlava aufgefangenen Gase stellten fast reine Luft dar. Das Gas der grofsen Fumarole des Vesuvkraters (1895) enthält Fluorwasserstoff. Der Rückstand nach der Absorption des CO_2 und O_2 enthielt auf 100 N_2 0,80 Argon. Das aus dem Vesuvkrater entweichende Gas war mit Wasserdampf u. Luft mit einigen Prozenten CO_2 u. Spuren von HCl gemischt. Die Inkrustationen und die zersetzten Mineralien von der grofsen Fumarole enthalten Fluoride, die mit H_2SO_4 entwickelten Gase bestehen neben wenig O_2 meist aus N_2. Das Gas von Salsomaggiore, das zu Beleuchtungszwecken gebraucht wird, enthält 67,9% CH_4, 21,3% C_2H_6, 0,85% ungesättigte KW-stoffe, CO_2, O_2 u. 8,7% Rückstand, kein H_2S und kein CO.

Alle Gasrückstände werden spektroskopisch untersucht, die Intensität der Linien wird geschätzt (1—10), doch schwanken die Intensitäten stark mit den äufseren Bedingungen. Alle Beobachtungen werden tabelliert und die Photogramme der Spektren reproduziert.

Eine Linie, 531,5, wird im Gas der Solfatara von Puzzuoli und der Fumarole vom Vesuv beobachtet. Sie kommt in der Sonnenkorona vor, ist auf der Erde bisher nicht beobachtet und dürfte dem neuen Element Coronium zuzuschreiben sein. In manchen Spektren werden Ne- und He-Linien beobachtet. Das Argon aus den Inkrustationen der grofsen Fumarole scheint noch ein unbekanntes inaktives Element zu enthalten. Das Gas der Hundsgrotte gibt ein an unbekannten Linien reiches ultrarotes Spektrum. Bei Zwischenschaltung einer Leydener Flasche zeigte das Gas

der Solfatara von Puzzuoli die D_3-Linie, ebenso das aus den Aque Albule von Tivoli. Das Gas von Pergine muſs ziemlich viel He enthalten, ebenso das von Salsomaggiore. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 429—57. 14/6. 1906. [Febr. 1904.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Lacroix, *Sylvinkristalle in den neuesten Auswurfsblöcken des Vesuvs.* Die zahlreichen Blasen eines rötlichen Leukotephrits waren zum gröfsten Teile von Chlorüren ausgefüllt. Unter letzteren herrschen schöne bläuliche oder farblose, durchsichtige Würfel von Sylvin vor, die denen von Staſsfurt an Vollkommenheit nichts nachgeben. Dieselben werden hier und da von Na-Chlorür in Würfeln mit Oktaederflächen überkrustet. In einer Druse fanden sich weiſse opake Rhomboeder oder monokline Prismen, die ganz aus zuckerartigen Kochsalzwürfelchen bestanden. Ob hier eine nur in hoher Temperatur auftretende Modifikation des NaCl oder eine Pseudomorphose vorliegt, kann nicht entschieden werden. Schlieſslich erwies sich ein citronengelbes, durchsichtiges, an der Luft rasch trüb werdendes, vor dem Sylvin entstandenes Mineral als K-Na-Mg-Chlorür, vielleicht identisch mit dem *Chloromanganokalit* JOHNSTON LAVIS'. Alle diese Chlorüre sind echte Sublimationsprodd. direkt aus der Lava, denn das verfestigte Gestein, selbst dessen Leucit, ist vollkommen frisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1249—52. [5/6.*].) HAZARD.

Analytische Chemie.

L. C. Janssens, *Destillation des Glycerins für die Analyse.* In Amerika wird hierfür der nachstehend beschriebene *Apparat* (Fig. 11) verwendet: Von einem

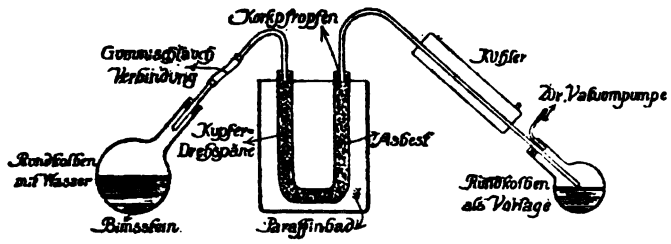


Fig. 11.

U-Rohr wird der eine Schenkel mit Kupferdrehspänen, der andere mit Asbest lose gefüllt. Auf die Asbestschicht wird dann so viel Glycerin gegossen, als sie bequem aufzusaugen vermag (keinesfalls mehr!), ein Pfropfen von frischem Asbest oben aufgelegt, und der App., wie die Abbildung zeigt, verbunden. Das Paraffinbad wird auf ca. 200° erhitzt, u. das W. in dem gröfseren Rundkolben so lange zum Sieden erwärmt, bis sich in dem als Vorlage dienenden kleineren Rundkolben so viel Glycerinwasser angesammelt hat, als der 10—20-fachen Menge des voraussichtlich vorhandenen Glycerins entspricht. Diese Lösung kann dann im Vakuum eingedampft u. gewogen, oder ihr spezifisches Gewicht bestimmt, oder ihr Glyceringehalt nach der Dichromatmethode festgestellt werden. Das zur Verwendung kommende Rohglycerin soll schwach alkalisch sein. (Seifensiederzeitung **33**. 286. 30/5. Antwerpen.) BLOCH.

J. Marek, *Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-,*

bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse. Zur Verbrennung im mäfsigen Sauerstoffstrome (etwa 30—35 ccm in der Minute) genügt eine nur 4—5 cm lange, oxydierte und bis zur Rotglut erhitzte Kupferdrahtnetzrolle, deren Durchmesser um etwa 2 mm geringer ist, als derjenige des Verbrennungsrohres, oder eine ebenso lange, den Querschnitt der Röhre voll ausfüllende Kupferoxydasbestschicht. Diese Kupferdrahtnetzrolle mufs mit so viel Asbestwolle umwickelt werden — besonders an ihren beiden Enden —, dafs sie in der Verbrennungsröhre genügend fest sitzt, um den Gasen den Weg durch den Asbest zu verlegen. Hierdurch wird das Anbacken des Kupferoxyds am Glase verhindert, und die Gase sind gezwungen, nicht neben, sondern durch die Kupferdrahtnetzrolle zu streichen. Zum Schutze der Verbrennungsröhre wird diese da, wo sich die oxydierte Cu-Drahtnetzrolle befindet, mehrfach mit Asbestpapier oder Asbestpappe umwickelt und darüber eine 6—7 cm lange, an der Längsseite fast geschlossene Röhre aus Eisenblech geschoben. Vorteilhafter ist es, statt dessen eine Asbestdrahtnetzhülse (vgl. v. WALTHER, Pharm. Centr.-H. **45**. 5; C. **1904**. II. 556) zu verwenden. Die Verbrennungsröhre von 20 mm Durchmesser wird an einem Ende zu einer etwas abwärts geneigten, nicht zu engen Spitze ausgezogen. Diese Spitze wird bis über die Verjüngung der Röhre mit *Tressensilber* vollgestopft. Durch dieses Tressensilber wird genügend Wärme bis an das Ende der Spitze, die durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit dem $CaCl_2$-Rohre verbunden, in der Ansatzröhre desselben steckt, fortgeleitet, womit das Anwärmen nach der Verbrennung fortfällt. Wenn die aus C, H, O bestehende Substanz, die als rein angesehen ist, dennoch durch S, Halogene, event. N verunreinigt ist, so wird bei der Verbrennung die zunächstliegende, glänzende Schicht des Tressensilbers matt. Etwa 3—4 cm hinter dem Tressensilber befindet sich die Cu-Drahtnetzrolle. Eine höchstens 30 cm lange Verbrennungsröhre genügt für Substanzen, die aufser C nur noch H u. O enthalten. Wenn aufserdem N, S, Halogene darin enthalten sind, so wird in einem ca. 45 cm langen Rohre der vordere Teil, etwa 8—10 cm weit, mit granuliertem PbO_2 gefüllt, dieser mittels eines Pfropfens aus Tressensilber auch hinten geschlossen. Auf einen leeren Raum von 4—6 cm Länge, welcher aber bei J-haltigen Substanzen mit Tressensilber oder Silberasbest fast ausgefüllt ist, folgt nachher die Kupferdrahtnetzrolle. Für N-, S- u. halogenhaltige Substanzen gestaltet sich die Beschickung der Röhre nach Fig. 12:

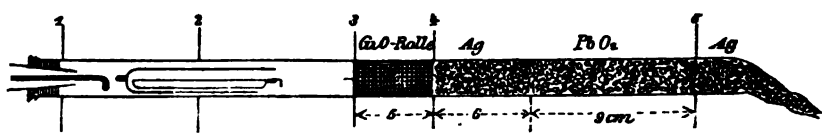


Fig. 12.

1, 2, 3, 4 und 5 sind durchlochte Schirme, welche gleichzeitig der Röhre als Stütze dienen. Der Teil der Verbrennungsröhre, wo sich das PbO_2 befindet, kommt in ein Luftbad von 180—200°. Da, wo die Substanz verbrannt wird, umgibt man das Verbrennungsrohr zu $^4/_5$ seines Umfanges mit einer lose anliegenden Rinne aus engmaschigem Eisendrahtnetz. Ein Verbrennungsofen ist nicht nötig, weil man durch Stativringe eine Befestigung u. Sicherung des Rohres gegen Durchbiegung erzielen kann. Einen vom Vf. konstruierten Ofen aus Winkeleisen und einer Klemme zusammengesetzt, zur Vermeidung von Stativen, zeigt Fig. 13.

Zum Zwecke gleichmäfsigen Erhitzens werden vom Vf. die FRITSCHschen, innen und aufsen mit Asbestpappe ausgekleideten Eisenblechdächer verwendet. — Bei festen und nicht gar zu leicht flüchtigen flüssigen Substanzen empfiehlt Vf. die

DENNSTEDTsche Einsatzröhre (Chem.-Ztg. **29**. 53) aus schwer schmelzbarem Glase, welche nur so lang ist, daſs das Verbrennungsschiffchen in dasselbe bloſs bis zum Henkel eingeschoben werden kann. Dadurch, daſs man diese, mit dem offenen Ende nach vorn, bis auf eine Entfernung von 4—10 cm vom CuO einschiebt, erfolgt in diesem Zwischenraume eine reichliche Mischung der Zersetzungsgase mit dem zugeführten O, bevor sie noch das CuO treffen, ohne daſs dadurch eine Explosion zu befürchten wäre, vorausgesetzt, daſs das Erhitzen der Substanz nicht gar zu rapid vorgenommen wird. — Um die *Kohle*, welche sich beim Erhitzen

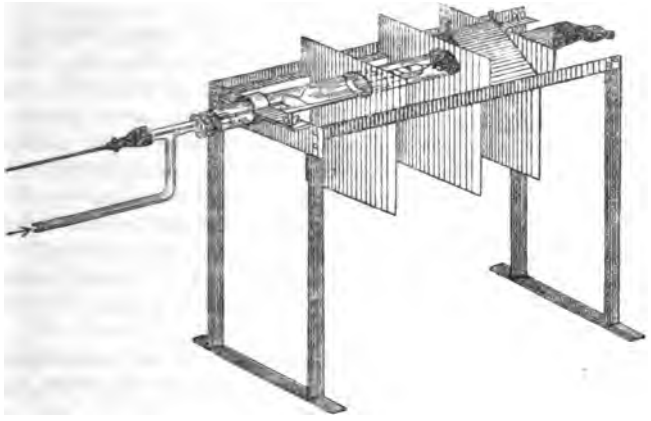


Fig. 13.

vieler Substanzen im Schiffchen, eventuell auch im Einsatzrohre ausscheidet, schnell und sicher verbrennen zu können, befestigt Vf. an den Henkel des Schiffchens einen kurzen Pt-Drahthaken und in der Mitte des hinteren Endes der Cu-Drahtnetzrolle eine kurze, breite Pt-Drahtschlinge, die im Rohre horizontal zu liegen kommt; mittels eines geeigneten Hakens aus dickem Eisendrahte, der sich im horizontalen Teile eines in das hintere Ende des Verbrennungsrohres einmündenden T-Rohres leicht und luftdicht hin und her verschieben läſst, wird die Einsatzröhre nach vorn geschoben, dabei der hintere Teil derselben nach unten gedrückt, bis der Pt-Haken des Schiffchens in die Pt-Schlinge zu stehen kommt; wird nun der Eisendrahthaken von unten in die Öse der Einsatzröhre gesteckt, so kann durch Drücken des hinteren Teiles desselben beim Zurückziehen fast das ganze Schiffchen bloſsgelegt werden, wobei die im Schiffchen befindliche Kohle leicht und schnell verbrennt. Falls auch in der Einsatzröhre unverbrannte Kohle bemerkbar sein sollte, wird dieselbe, ohne daſs die Flamme unter dem Schiffchen entfernt wird, so nach vorn geschoben, daſs sich das Schiffchen wieder in derselben befindet. Auch diese Kohle verbrennt dann schnell. Mittels dieser Vorrichtung zum Verschieben der Einsatzröhre etc. wird erreicht, daſs man auch nach Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr durch dasselbe einen beliebig langandauernden Luftstrom (wenn dies die Natur der Substanz zuläſst) streichen lassen kann, wodurch auch jene Feuchtigkeit, welche während des Einbringens der Substanz in das Verbrennungsrohr gelangt, entfernt werden kann.

Statt des Einsatzrohres gebraucht Vf. bei der Analyse schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtiger Fll. (CS_2, Ä.), die mit O ein explosives Gemisch liefern, den von O. DIMROTH u. W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1575; C. **1905**. I. 1588) empfohlenen App., der von ihm für CS_2-Verbrennungen etwas modifiziert

wurde (Fig. 14). *A* hat einen Inhalt von 80 ccm. *B* ist ein dicker Eisendraht mit angenieteter, runder Eisenplatte *d*. *f* ist eine etwa 1 cm lange Rolle aus dickem Eisendrahtnetz. *C* ist ein Dreiweghahn. Das Rohr *T*, welches in das Verbrennungsrohr mündet, ist mit Tressensilber gefüllt, um Entzündung des explosiblen Gemisches möglichst zu verhindern. Das die Substanz enthaltende Kügelchen *S* wird nach Anfeilen seiner beiden Kapillaren in das Rohr *A* gebracht, der Hahn *C* so gestellt, daſs der Luft- u. zuletzt O-Strom von *a* nach *c*, *A*, *T* gelangt. Sofort, event. nach 1-stünd. Durchleiten von Luft, bezw. O, wird der Hahn wie in der Figur gestellt, das Kügelchen durch Herabdrücken der Eisenplatte zerschlagen u. O (etwa 30 ccm pro Minute) durchgeleitet. Nach ½—1 Stunde wird der Hahn um 90° nach links gedreht und der O noch etwa ½ Stunde lang weiter durchgeleitet. Beim Verdrängen des O durch Luftdurchsaugen wird der hintere leere Teil der Verbrennungsröhre auf entsprechende Weise erwärmt.

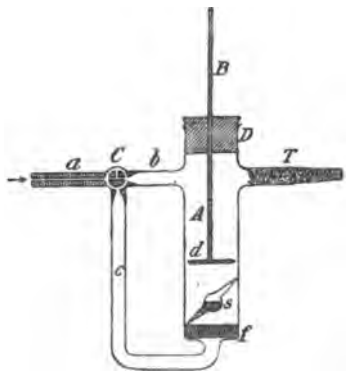


Fig. 14.

Nach Angabe mehrerer Beleganalysen macht Vf. darauf aufmerksam, daſs es bei Verbrennung N- und S-haltiger Verbb. einerlei ist, ob das PbO_2 während der eigentlichen Verbrennung der Substanz kalt bleibt oder auf 180—200° erhitzt wird, nur muſs man darauf sehen, daſs das PbO_2 während oder nach der Verbrennung nicht viel höher, höchstens 5°, bezw. in letzterem Falle nicht niedriger erhitzt wird als vor der Verbrennung, da man sonst 0,1—0,2% zuviel, bezw. zuwenig H erhält. — Infolge Verwendung der kurzen CuO-Schicht ist bei diesem Verf. eine kürzere Verbrennungsröhre erforderlich als bei irgend einem anderen. Ein Verbrennungsofen kann eventuell ganz entbehrt werden. Der Verbrauch an Brennstoff ist noch etwas geringer als beim DENNSTEDTschen Verf. — Nach Vf. scheint es sicher, daſs unter Verwendung der 5 cm langen CuO-Drahtnetzrolle auch N-Best. gelingen würde, wenn man in den vorderen Teil der Verbrennungsröhre die übliche reduzierte Cu-Drahtnetzrolle, welche event. auf dieselbe Weise wie die CuO-Rolle mit Asbest umwickelt wird, einführt und die Substanz, wie gewöhnlich, mit feinem oder mit gepudertem CuO nach R. v. WALTHER (Pharm. Centr.-H. **45**. 12 [1904] Sonderabhandlung; „Vorschriften“ 4) mischt und in das Verbrennungsrohr einführt. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 359—73. 14/4. [4/3.] Agram.) BLOCH.

F. Mollwo Perkin, *Eine einfache Form einer rotierenden Elektrode für elektrochemische Analysen.* Vf beschreibt eine rotierende Kathode, die man sich jederzeit selbst anfertigen kann. Ein Spiraldraht aus Pt oder besser Pt-Ir von 1 mm Durchmesser ist in einem Metallknopf befestigt, der an einer Achse mit Schnurlauf hängt. Für manche Metalle ist es gut, den Draht durch ein Sandgebläse zu mattieren. Die Anode besteht aus weiten Spiralen, die sich an das Elektrolysiergefäſs anlehnen. Am besten elektrolysiert man in einem cylindrischen Hahntrichter. Für die Analyse von Cu, Zn, Ni und Fe sind auch Ni-Drähte als Kathoden angängig, doch muſs man sie vor jeder Elektrolyse wägen. Bei hohen Stromdichten ist Pt in vielen Fll., wie KCN-Lagg., merklich l. (Chem. News **93**. 283. 22/6. [12/6.*] London.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. J. H. Fenton, *Ein Indikator für starke Säuren und Basen.* Das früher

beschriebene *Kondensationsprodukt* $C_{11}H_8O_4$ mit Brommethylfurfurol von der Konstitution $CH_2 \cdot C_4H_2O \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CHO$ oder $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CH_2$ hat sich als guter Indikator zur Herst. von Reagenspapier oder in Lsg. erwiesen. Das mit einer wss. alkoh. Lsg. bereitete Papier gibt mit primären Aminen in essigsaurer Lsg. intensive Grünfärbung, die durch Mineralsäuren zerstört wird, mit Harnstoff bei Ggw. von starker HCl Blaufärbung, mit Alkalien Violettblaufärbung, die durch Säuren zerstört wird und bei starker Verdünnung verschwindet.

Schmilzt man die erwähnte Substanz bei 120° mit Harnstoff zusammen, so entsteht eine farblose Base, die mit Säuren blau wird (J. Chem. Soc. London **83**. 187; C. **1903**. I. 670) und als Indikator für Säuren dienen kann. Einen anderen Säureindikator erhält man durch Kochen der ersterwähnten Verb. mit β-Naphtylamin in alkoh. Lsg. Diese Verb. gibt mit schwachen Säuren eine intensive Grünfärbung. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 298—99. 15/5. [26/2.*].) POSNER.

G. Bruhns, *Über die Titerstellung von Jod-, bezw. Thiosulfatlösungen.* In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit hat METZL eine Bemerkung ZULKOWSKYs dahin wiedergegeben, daſs Chromsäure und HJ nur in kons. Lsg. vollständig reagieren u. dann erst nach geraumer Zeit, auſserdem sei das Ende der Rk. wegen der blaugrünen Färbung der Lsg. sehr schwer zu erkennen (Z. f. anorg. Ch. **48**. 156; C. **1906**. I. 594). ZULKOWSKY fand aber, daſs die Rk. in $^1/_{10}$-n. Lsg. schnell zu Ende geht, und daſs sie in verd. Lsgg. in einer Viertel- bis halben Stunde ebenfalls vollständig ist. Mit diesen Angaben ZULKOWSKYs sind die Beobachtungen des Vfs. in Übereinstimmung. Vf. empfiehlt, folgendermaſsen zur Einstellung des Titers zu verfahren. In einer Stöpselflasche von 250—300 ccm Inhalt bringt man zur Einstellung von $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. 1 g KJ, 20 ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und 5 ccm kons. HCl, vermischt und überschichtet mit 100 ccm W. Man läſst $^1/_2$ Stunde im Dunkeln stehen und titriert nun mit Thiosulfat, indem man erst den Stopfen damit abspült und dann die Lsg. am Gefäſsrand unter Umschwenken herabflieſsen läſst. Dann wird unter Zusatz von Stärke zu Ende titriert, bis die Farbe in reines Grün umschlägt. Zuletzt spült man die Wandungen ab, schüttelt um und setzt Thiosulfatlsg. zu, bis die Nachbläuung beseitigt ist. Die Resultate sind scharf und übereinstimmend. Will man die Wartezeit umgehen, so kann man Permanganatlsg. benutzen, die entgegen der allgemeinen Ansicht „titerfest" ist, wenn die Lsg. einige Tage alt geworden ist. Bei beiden Titerstellungen darf aber die Titrierung des J nicht eher beginnen, als bis alle Chromsäure reduziert, oder der Permanganatlsg. so viel S. u. KJ hinzugefügt ist, daſs eine klare, dunkelbraune Fl. ohne MnO_2-Flocken oder J-Kristallen entstanden ist. Pipetten, in denen Permanganatlsg. abgemessen werden soll, sind stets unmittelbar vor der Abmessung zweimal mit der $KMnO_4$-Lsg. auszuspülen. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 277—83. 31/5. [14/3.] Charlottenburg.) MEUSSER.

Fernand Telle, *Bemerkung zu einer neueren Arbeit von Scholtz über die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure.* (Vgl. M. SCHOLTZ, Arch. der Pharm. **243**. 667; C. **1906**. I. 498.) Vf. weist darauf hin, daſs er bereits vor SCHOLTZ eine Modifikation des WILDENSTEINschen Verf. zur Best. der gebundenen H_2SO_4 vorgeschlagen habe (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 165; C. **98**. I. 793), bei der das überschüssige K_2CrO_4 ebenfalls auf jodometrischem Wege gemessen wird. — Die Ggw. einer geringen Menge von P_2O_5 beeinfluſst, wie Vf. in letzter Zeit feststellen konnte, die Best. nicht. Das Verf. ist stets anwendbar, wenn keine Substanzen zugegen sind, welche in saurer Lsg. Jod frei machen. Zur *Best. der Sulfate in Kalidünger* fällt man 50 ccm der 1%ig. Sulfatlsg. mit 100 ccm $^1/_{10}$-n.-$BaCl_2$-Lsg. in schwach saurer Fl., macht mit carbonatfreiem NH_3 alkal., setzt 100 ccm Dichromatlsg. hinzu,

füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf, filtriert 100 ccm ab und bestimmt in denselben den Chromsäureüberschuſs in der angegebenen Weise. Zur *Best. der H_2SO_4 in der Abfallsäure der Nitrocellulosefabrikation* erhitzt man 10 ccm des Säuregemisches im Ölbade auf 130° bis zum Aufhören der Entw. roter Dämpfe, zerstört die vorhandenen Nitrite durch allmählichen Zusatz von 2 ccm einer gesättigten NH_4Cl-Lsg., verd. auf 1 l und benutzt 25 ccm dieser Fl. zur Best. der H_2SO_4. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 573—75. 16/6. Reims.) DÜSTERBEHN.

Maurigheau-Beaupré, *Über eine qualitative Reaktion des Phosphors.* Die leicht erkennbare Ätzung des schm. Glases durch Phosphorsäuredämpfe haben den Vf. zu Verss. in der Richtung veranlaſst, ob diese Rk. sich zum Nachweis von Phosphor in Gasen, Metallen und organischen Verbb. eignen würde. In der Tat gelingt es sehr leicht, P bei Abwesenheit von konzentriertem HF nach folgendem Verfahren nachzuweisen. Gut geeignet hierfür ist eine Acetylen- oder H-Flamme, vorausgesetzt daſs das Acetylen, bezw. der H zuvor durch eine kons. schwefelsaure Chromsäurelsg. phosphorfrei gemacht worden sind. Ein Stückchen Glasrohr von 5—10 mm Durchmesser, welches auf einem Platindraht aufgesteckt worden ist, wird in die Spitze der Flamme, in die obere Oxydationszone gebracht; bei Ggw. von P wird das Glas nicht nur angeätzt, sondern nimmt auch an Gewicht zu, während bei Abwesenheit von P eine Gewichtsabnahme des Glases eintritt, u. eine Ätzung desselben nicht erfolgt. In dem angeätzten Teil des Glasrohres ist der P nachher analytisch bestimmbar. — Im Acetylengas ist auf diese Weise H_3P noch im Verhältnis von 1 : 10000 deutlich zu erkennen.

In den Metallen, welche wie das Fe ihren P unter der Einw. von SS. abgeben, läſst sich der P in der Weise nachweisen, daſs man den entw. unreinen H in die Luftzuführung des Bunsenbrenners leitet oder ihn direkt in einem Matallbrenner verbrennt. — Die organischen Verbb. bringt man auf einem Platindraht in den blauen Flammenkegel, während man in die Spitze der Flamme das Stück Glasrohr hineinhält. Nachdem der Kohlenstoff verbrannt, der Platindraht also rotglühend geworden ist, tritt die Einw. des P auf das Glas ein. Eigelb, Fischeier u. Ammoniumphosphat reagierten auf diese Weise deutlich. Die Rk. erfordert niemals mehr als 2 Minuten zu ihrem Eintritt. Stark verd. HF, die Verbb. des As u. Sb, Borsäuredämpfe und H_4Si ätzen das Glas nicht, bezw. rufen auf demselben nur Ndd. hervor, die mit der Phosphorrk. nicht verwechselt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1206—7. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bement, *Die Probenahme bei Kohlen und Klassifikation der analytischen Daten.* Vf. weist auf die Wichtigkeit der Probenahme bei der Wertbest. von Kohlen hin u. bespricht die bei der Analyse von Kohlen maſsgebenden Gesichtspunkte. Die analytischen Daten empfiehlt Vf. auf eine feuchte Kohle, trockene Kohle, reine Kohle und brennbare Substanz zu beziehen. Die gegenseitigen Beziehungen sind aus den folgenden Gleichungen ersichtlich:

1. [Fixer Kohlenstoff, KW-stoffe, S] + [gebundenes W., N] = reine Kohle.
2. Reine Kohle + Asche = trockene Kohle.
3. Trockene Kohle + Feuchtigkeit = feuchte Kohle.

Die analytischen Daten werden wie folgt erhalten: Gesamt-C nach PARR (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 294; C. **1904**. I. 1290), fixer C durch die übliche direkte Best., verwertbarer H = $H - \frac{O}{8}$, gebundenes W. aus der Differenz, S u. N durch gesonderte Bestst., Asche u. Feuchtigkeit durch direkte Analyse, Heizwert kalorimetrisch. Betreffs weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 632—39. Mai. Chicago, Ill., 215 Dearborn St.) ALEXANDER.

H. Yockey, *Eine schnelle Methode zur Analyse von Babbittmetall.* In einem kleinen mit Uhrglas bedeckten Becher wird 1 g Babbittmetall in Form von Feil- oder Drehspänen mit 20 ccm HNO_3 (1 HNO_3, D. 1,42, + 2 W.) auf dem Wasserbade behandelt. Wenn das Spritzen aufgehört hat, wird das Uhrglas abgespült u. das Gemisch zur Trockne verdampft. Dann wird eine Stunde lang im Luftbade auf 120° erhitzt (ohne dies werden zu niedrige Resultate für das Oxydgemisch erhalten), mit kons. HNO_3 gut angefeuchtet u. nach Zusatz von 30—40 ccm h. W. 5 Minuten lang stark gekocht. Das Gemisch von Zinn- u. Antimonoxyd wird dann abfiltriert, mit h. W. gewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel verascht und mit einigen Tropfen HNO_3 abgeraucht. Das Oxydgemisch wird als Sb_3O_4 + SnO_2 gewogen. Das Filtrat wird auf 250 ccm verd. 50 ccm werden mit einer Pipette entnommen, mit 10 ccm NH_3 (1 NH_3, D. 0,9, + 1 W.) u. 6 ccm Eg. versetzt, zum beginnenden Sieden erhitzt u. Pb mit Ammoniummolybdatlsg. (1 ccm = 0,01 g Pb), die gegen reines, in HNO_3 gelöstes Pb eingestellt worden ist, unter Anwendung von Gerbsäure (1 : 300) als Indikator titriert. Die zurückbleibenden 200 ccm der Lsg. werden, bis sich ein Nd. zu bilden beginnt, mit Natriumcarbonat und dann mit 1—2 ccm NH_3 versetzt. Nach gutem Rühren wird absetzen gelassen, u. falls die bekannte dunkelblaue Färbung die Ggw. von Cu zu erkennen gibt, wird dieses mit eingestellter KCN-Lsg. (1 ccm = 0,0025 g Cu) titriert. Die Ggw. von Bleicarbonat u. -hydroxyd stören nicht. Antimon wird in einer besonderen Portion des Metalles nach der von ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 872; C. **96**. I. 69) angegebenen Methode bestimmt, auf Sb_3O_4 umgerechnet u. die gefundene Menge von dem Gemisch von Sb_3O_4 + SnO_2 abgezogen. Aus der so ermittelten Menge SnO_2 wird Sn berechnet. Cu ist in Babbitt- u. Lagermetallen gewöhnlich nur in kleinen Mengen, selten mehr als 1% enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 646—48. Mai. Cincinnati, Ohio, National Lead Company.) ALEXANDER.

F. Bordas und **Touplain**, *Die Bestimmung der albuminoiden und gelatinösen Substanzen mit Hilfe von Aceton.* Die hauptsächlichsten Eiweifsstoffe, wie Eiereiweifs, Fibrin, Kasein, ebenso die gelatinösen Substanzen, Diastasen und Peptone sind in reinem oder in geeigneter Weise mit W. verdünntem Aceton unlöslich. Dieses Verhalten des Acetons in Verb. mit seiner Löslichkeit in W. und seinem Lösungsvermögen für die Mehrzahl der Fette und Harze ermöglicht es in vielen Fällen, in wss. Fett- und Harzemulsionen die albuminoiden und gelatinösen Substanzen zu bestimmen. Die mit Aceton zu behandelnde M. mufs neutral sein oder darf wenigstens nur sehr schwach sauer oder alkal. reagieren. — Man behandelt z. B. 10 g *Butter* mit reinem Aceton, den Rückstand mit wss. Aceton und zieht von dem zurückbleibenden Kasein dessen Aschengehalt ab. — Man verteilt ca. 2 g *Käse* in 5—10 ccm W., setzt unter Rühren nach u. nach 30—35 ccm reines Aceton hinzu, wäscht den ungel. gebliebenen Rückstand mit wss., später mit reinem Aceton, trocknet und wägt, wobei der Aschengehalt in Abzug zu bringen ist. — Man gieſst 10 ccm *Milch* in 20 ccm reines Aceton, schüttelt, zentrifugiert, wäscht das Kasein nacheinander mit wss. u. reinem Aceton, trocknet u. wägt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1345—46. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Pellet und **Ch. Fribourg**, *Direkte Analyse von Rohrzuckermelassen. Versuche zur Entfärbung von Rohrzuckermelassen.* Calciumhypochlorit verursachte bei reinen *Zucker*lsgg. eine schwache, fast zu vernachlässigende Polarisationserniedrigung, zeigte dagegen, in Verb. mit neutralem Bleiacetat verwendet, keine Einw. Das gleiche wurde bei einer an reduzierenden Verbb. reichen Rohrzuckerraffineriemelasse gefunden. Das Hypochlorit ermöglichte hier die Benutzung von 200 mm-Röhren. Natriumhydrosulfit erwies sich als ungeeignet, da es selbst in der Wärme

nicht stärker entfärbt wie Bleiacetat allein und zudem die Drehung etwas vermindert. Bei Inversionsverss. mit reinen Zuckerlsgg. vermehrte das Hypochlorit, allein angewendet, die Drehung nach der Inversion stark; doch wurde diese Wrkg. durch Zugabe von Bleiacetat fast vollständig aufgehoben. Es empfiehlt sich daher die gleichzeitige Anwendung beider Salze in gleichen Mengen, auch bei *Melassen*, obwohl hier die Drehungsverstärkung in geringerem Grade zutage tritt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1128—39. April.) MACH.

H. Pellet, *Bestimmung der Saccharose und Raffinose in Gegenwart von Invertzucker und Dextrose.* Gegenüber dem Verf. von GRZYBOWSKI und FOGELBERG (Zerstörung des Invertzuckers und der Dextrose durch Kochen mit Barythydrat) u. der Modifikation von GRZYBOWSKI (Ausfällen des Baryts mit $HgSO_4$ und Beseitigung des überschüssigen Hg-Salzes mit einem Sn-Salz) weist Vf. auf sein Verf. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **1897/98**. 608) hin, bei welchem zur Zerstörung der reduzierenden Verbb., auch wenn sie in grofsen Mengen vorhanden sind, Kali benutzt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1140 bis 1141. April.) MACH.

G. Gastine, *Über ein neues Verfahren zur mikroskopischen Analyse der Mehle und über den Nachweis von Reis in den Getreidemehlen.* Das Verf., mit dessen Hilfe Beimengungen von 1—2% Reismehl mit Sicherheit nachgewiesen werden können, besteht darin, das verdächtige Mehl mit einer Farbstofflsg. zu befeuchten, die M. darauf vorsichtig zu trocknen, nachher einige Minuten auf 110—130° zu erhitzen und sodann u. Mk. in einem Tropfen Zedernöl oder Canadabalsam zu untersuchen. Durch diese Behandlung erscheint die Narbe der Stärkekörner sehr deutlich, bei gewissen Stärkearten wenigstens, in Form von roten Punktierungen. Die polyedrischen Stärkekörner des Reises lassen eine deutliche, relativ grofse rötliche Narbe erkennen, während die Weizenstärke nur selten eine Narbe zeigt. Die Reis- und Weizenstärke färbt sich nicht selbst, sondern nur die N-haltige Hülle dieser Stärkekörner. Als Farbstoff können dienen: Anilinblau, Lichtblau, gewisse Baumwollenblaue, C4B-Blau, Meldolablau, Benzoazurin, Anilingrün, Methylgrün, Anilinbraun und Anilingelb, Chrysanilin, Chrysoidin, Safranin, Phenosafranin, Vesuvin, Auramin, Dinitronaphtol, Magdalarot und die Violette, letztere in stark verd. Lsg. Die geeignetste Konzentration der Farbstofflsg. ist 0,05 g auf 100 g 33%ig. A. Auch ohne Farbstoff erhält man nach dem angegebenen Verf. Präparate, bei denen die rosafarbenen Punktierungen oder Narben der Stärkekörner deutlich wahrnehmbar sind. Die Färbung verstärkt lediglich das Bild. Versetzt man ein farbstofffreies Präparat mit Osmiumsäure, $AgNO_3$ oder $AuCl_3$, so erhält man ebenfalls sehr gute Bilder.

Diese verschiedenen Methoden geben auch beim Mais- und Buchweizenmehl, deren Stärkekörner sich wie Reisstärke verhalten, brauchbare Resultate. Die wenig deutliche Narbe der Kartoffelstärke, des Arrow-Root u. der Batatenstärke läfst sich auf die gleiche Weise nachweisen. Im Gegensatz zu den meisten Stärkearten, wie Weizen-, Hafer-, Gerste-, Reis-, Leguminosenstärke, färben sich diese Stärkearten in Berührung mit Farbstoffen selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1207—10. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

R. Krčisan, *Beiträge zur Talkbestimmung.* Infolge der wichtig gewordenen Best. des Talks, bezw. Specksteins, welche zum „Talken" von *Reis und Graupen* Verwendung finden, untersuchte Vf. eine Reihe steirischer Talke. In reinem Zustande, d. h. der RAMMELSBERGschen Formel $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ entsprechend, läfst sich Talk durch S. nicht aufschliefsen, dagegen zum Teil wenigstens, wenn er mit

anderen Mineralien vermengt ist. Er muſs daher mit Na_2CO_3, bezw. HF aufgeschlossen werden; in einigen Fällen bei tonerdereichen Talken gelang auch ein Aufschluſs durch $KHSO_4$, besonders nach vorherigem Glühen vor dem Gebläse. Schon bei schwachem Glühen verloren diese fast vollständig ihr W., nach dem Glühen lieſs sich daraus Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch 10%ig. HCl entziehen, was vorher nicht möglich war. Die zahlreichen Analysen schwanken innerhalb ziemlicher Grenzen: Glühverlust von 3,98—11,89; SiO_2: 31,72—62,45; MgO: 31,11—34,43; Fe_2O_3: 0,62—2,18; Al_2O_3: 0,44—21,02. Eine Rückberechnung des Talks aus der gefundenen Menge MgO kann daher keine richtigen Werte liefern, zumal man auch Talke kennt, z. B. von Preſsnitz, welche einen noch niedrigeren MgO-Gehalt (26,27%) haben. Zieht man noch den „Topfstein“ hinzu, einen chlorithaltigen Talk, welcher auch zum Talken verwendet wird, so erhält man noch gröſsere Schwankungen: SiO_2 = 29,60—47,12; Al_2O_3 = 1,75—19,75; Fe_2O_3 = 0—5,85; FeO = 0—14,49; MgO = 25,95—35,39; CaO = 0—1,44; CO_2 = 0—14,03; H_2O = 4,97—11,30.

Zur *Abscheidung des Talks* empfiehlt es sich, nicht die *Asche der Graupen* mit HCl auszuziehen, da durch Glühen Talk etwas löslicher wird, sondern es ist vorteilhafter, das mit abgeschwemmte Mehl auf nassem Wege zu oxydieren: 5 g Graupen werden in einem Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm mit 5 ccm 3%ig. H_2O_2 (zur Erleichterung des Ablösens des Mineralüberzuges durch die O-Entw.), 2 ccm 10%ig. NH_3 und 3 ccm W. einige Sekunden in ein kochendes Wasserbad getaucht. Unter mehrfachem Schütteln gieſst man nach 10 Minuten die Fl. in ein gröſseres Becherglas ab und spült noch 10 mal mit je 10 ccm W. nach. Zur Oxydation fügt man 12 ccm 18%ig. HCl und einige Kriställchen CrO_3 hinzu; wenn die erste Einw. vorüber ist, gibt man noch 2 mal CrO_3 hinzu, erhitzt schlieſslich zum beginnenden Sieden und kocht so lange (etwa 10 Minuten), bis die Fl. klar ist. Nach dem Absetzen filtriert man ab, wäscht aus und verascht das Filter bei möglichst niedriger Temperatur. Die Oxydation läſst sich an Stelle von CrO_3, u. zwar mit energischerer Wrkg. auch durch Zugeben von $KClO_3$ in mehreren Portionen zu 0,2 g erzielen. Es ist dabei nicht nötig, daſs dieselbe vollständig verläuft, es genügt, wenn nur der gröſste Teil der organischen Substanz zerstört wird, der geringe Rest verbrennt dann über der Flamme. — Die vorgeschlagene Methode ist nach den mitgeteilten Zahlen ebenso genau und dabei rascher ausführbar als wie das Ausschütteln mit W. nach MATTHES und MÜLLER. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 641—50. 1/6. Prag. K. K. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel [Deutsche Univ.].) DITTRICH.

Eduard Jalowetz, *Die Extrakttabelle der K. K. Normaleichungskommission.* Da die BALLINGsche Tabelle sich weder zur Extraktbest. der *Bierwürze*, noch für *Rohrzucker* als genau erwies, wurde in den österreichischen Brauereien auf Veranlassung der K. K. Normaleichungskommission das *Normalsaccharometer* eingeführt u. eine darauf beruhende Zuckertabelle von B. HAES berechnet, welche im Original nachzusehen ist. Diese „österreichische Tabelle“ ist ebenso wie die von BALLING eine Zuckertabelle u. stimmt fast genau mit der von der Deutschen Normaleichungskommission herausgegebenen überein, gibt aber gegenüber der BALLINGschen höhere Zahlen. Für die Erhebung des Saccharometergrades der Bierwürze für Zwecke der Steuererhebung ist das Saccharometer nach den Unterss. des Vfs. aber nicht verwendbar, weil der Unterschied zwischen den korrigierten Angaben des Saccharometers u. dem wirklichen „Extraktgehalt“ der Würze nicht in der für die Steuerbemessung zulässigen Fehlergrenze liegt. In dieser Hinsicht sind also noch weitere Unterss. notwendig. (Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei u. Malzfabrikation **1906**. April. Separatabdruck.) DITTRICH.

J. Hockauf, *Über den Nachweis geringer Mengen von Mehl oder Stärke im*

Paprikapulver. Beim Nachweise geringer Mengen von Mais- oder Cerealienmehl im Paprikapulver müfste das ebenfalls als Verfälschung zugesetzte Fett mittels Ä., PAe., CS_2 oder eines anderen Entfettungsmittels vollständig entfernt werden, da die zahlreichen rotgefärbten Öltröpfchen die wenigen Mehlpartikelchen und Stärkekörner verdecken. Um die zeitraubende, vollständige Entfettung umgehen zu können, fügt Vf. zu der im Uhrschälchen oder direkt auf dem Objektträger mit alkoh. Jodlösung, 1 : 15, verriebenen Paprikaprobe Chloralhydratlösung, 5 : 2, und verreibt. Unter dem Mikroskop ist dann zu bemerken, dafs viele Öltröpfchen dunkelblau oder fast schwarzblau werden u. oft über eine halbe Stunde so bleiben. Die Aufhellung der verfärbten Öltropfen tritt vom Rande aus ein, im Innern derselben bleiben dunklere Partien längere Zeit sichtbar; es sind rundliche oder gerundeteckige Kögelchen, welche nur allmählich verschwinden. Nach neuerlichem Zusatz von Chloralhydrat, 5 : 2, zu dem bereits vollständig aufgehellten Paprikapulver macht die dunkelblaue Farbe der Mehlpartikelchen oder der Stärkekörner einer blafsblauen Platz, aufserdem sind diese etwas mehr aufgequollen. Sie heben sich in auffälliger Weise von den übrigen Gewebsfragmenten ab, so dafs man annäherungsweise die Menge des beigemengten Mehles oder der Stärke angeben kann. Auf diese Art lassen sich sehr gute Vergleichspräparate von verschiedenen Paprikaproben herstellen. Die nur in vereinzelten Zellen des Fruchtparenchyms vorhandene, dem Paprika eigene Stärke tritt gleichfalls aufserordentlich scharf hervor. Sie ist klein, rundlich u. findet sich gehäuft in den genannten Zellen. Man erhält auch sehr schöne und übersichtliche Resultate, wenn man alkoh. Jodlösung und Chloralhydratlsg, 5 : 2, zugleich dem zu untersuchenden Paprikapulver hinzufügt oder ein Gemisch aus gleichen Teilen alkoh. Jodlösung und Chloralhydratlösung, 5 : 2, anwendet. Vf. zieht die erst angeführte Methode vor. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 303—4. 9/6.) BLOCH.

Mansier, *Kalorimetrische Wertbestimmung des Senfmehles.* Die vom Vf. ausgearbeitete kalorimetrische Wertbest., welche er wegen ihrer Einfachheit der DIETERICHschen Destillationsmethode vorzieht, besteht in der Ermittlung der Wärmemenge, welche sich bei der Einw. des W. auf das Senfmehl entwickelt. Er fand unter Einhaltung der bei kalorimetrischen Bestst. üblichen Vorsichtsmafsregeln bei Verwendung von 50 g Senfmehl und 100 g W. eine Temperatursteigerung, die selten weniger als 1° betrug. Das Maximum der Temperatursteigerung ist in 10 bis 40 Minuten erreicht. Der tags zuvor pulverisierte und gesiebte Senf, das W., das Thermometer und die notwendigen Glasgefäfse müssen mindestens 5 Stunden vor der Best. in den Arbeitsraum gebracht worden sein. Als Kalorimeter dient ein weithalsiges 250-ccm-Glas, welches mit einer dicken Schicht Flanell umwickelt und in eine Papphülse gesteckt worden ist. — Die beobachtete Wärmeentw. rührt nicht allein von der Enzymwrkg., sondern auch von dem Aufquellen der Zellen u. möglicherweise von einer molekularen Reibung während des Umschüttelns her. Zur Ermittlung der rein enzymatischen Wärmeentw. schaltet man diese in einem zweiten Vers. mit 50 g Senfmehl und einem Gemisch von 95 g W. u. 5 ccm einer mit Hilfe von Kochsalz hergestellten 20%ig. $HgCl_2$-Lsg. aus u. zieht den bei der zweiten Best. gefundenen Wert von dem ersteren ab.

Bei höherer Temperatur fallen die kalorimetrischen Werte etwas kleiner aus, als bei niedrigerer Temperatur, doch beträgt der Unterschied nicht mehr als 0,05 bis 0,1°. Bei entölten Senfmehlen tritt das Maximum der Wärmeentw. rascher ein, als bei naturellen Mehlen. — Vf. fordert für ein offizinelles Senfmehl eine Wärmeentw. von mindestens 1°. (J. Pharm. Chem. [6] **23**. 565—73. 16/6. [6/6.*]. Paris.) DÜSTERBEHN.

A. Binz, *Zur Kenntnis der Schwefelfarben der Methylenviolettgruppe.* Vf.

empfiehlt folgende Rk. zur diagnostischen Charakterisierung von *Schwefelfarben*. Man reduziert 3 g Farbstoff mit 3—5 g pulverförmigem Natriumhydrosulfit in 10 ccm k., 9%ig. Natronlauge u. schüttelt dann unter Kühlung mit überschüssigem Dimethylsulfat (ca. 8 ccm); es tritt Alkylierung des Leukofarbstoffs ein, und die aus verschiedenen Schwefelfarben so erhaltenen alkylierten Leukokörper, wie auch deren Oxydationsprodd. lassen sich leicht unterscheiden. Vf. beschreibt die Rkk. für den Schwefelfarbstoff aus Methylenviolett u. Chlorschwefel, für denjenigen aus Methylenviolett und Natriumtetrasulfid und für Immedialreinblau.

Der *Schwefelfarbstoff aus Methylenviolett und Natriumtetrasulfid* (Pat.-Anmeldung B. 28701 der Bad. Anilin- und Sodafabrik) besteht nach den Unterss. des Vfs. aus ca. 20% wasserlöslicher Substanz, aus ca. 64% wasserunlöslicher, aber in Phenol bei 60—70° l. Substanz, u. aus ca. 16% nur in sd. Phenol l. Substanz. Der 64% ausmachende Hauptbestandteil scheint die Zus. $C_{40}H_{21}O_6N_4S_6$ zu haben. (Die Chem. Ind. **29**. 295—97. 15/6. Berlin. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) PRAGER.

S. Avery und **R. Corr**, *Untersuchung gewisser Methoden zur Bestimmung des gesamten löslichen Bitumens in Pflastermaterial*. Vff. besprechen verschiedene Methoden zur *Best. des Bitumens in Asphalten* durch Extraktion mit CS_2. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 648—54. Mai. The Univ. of Nebraska.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Das Faulen der Tone und die Ursachen ihrer Plastizität*. Es werden in dieser Abhandlung die Ansichten über das Faulen der Tone u. die Ursache ihrer Plastizität historisch-kritisch besprochen. Die Ursache der letzteren findet Vf. nicht in einer bestimmten chemischen Verb., sondern in durch Hydrolyse entstandenen, kolloidalen, anorganischen Stoffen und organischen, schleimigen Bestandteilen. Eine Vermehrung der Plastizität beim Faulen kommt dadurch zu Stande, daſs Hydroxylionen durch die beim Faulen der organischen Stoffe auftretenden H-Ionen kompensiert werden. Daneben wirken die entweichenden Gase mechanisch, indem sie eine gröſsere Verteilung der Teilchen herbeiführen. (Die Chem. Ind. **29**. 297—300. 15/6.) MEUSSER.

H. Mennicke, *Zur Wiedergewinnung des Zinns nach dem alkalischen und dem Bergsoe-Verfahren*. Polemik gegen PUSCH (Elektrochem. Ztschr. **12**. 244; C. **1906**. I. 1467). — Wie Vf. wiederholt gezeigt hat (Elektrochem. Ztschr. **12**. 245; C. **1906**. I. 1580 und Elektrochem. Ztschr. **12**. 112. 136. 161. 180; C. **1906**. I. 296), ist das alkal. dem BERGSOE-Verf. vorzuziehen; die anderweitigen Angaben PUSCHs sind unrichtig. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 49—52. Juni. Papenburg a. E.) BRILL.

F. Herkenrath, *Über das Bleilöten mittels elektrischer Widerstandserhitzung*. Mit einem Kohlestift, der an den negativen Pol einer Batterie von 2—3 Akkumulatoren angeschlossen ist, streicht man über die zu lötende Bleioberfläche, die mit dem positiven Pol der Batterie verbunden ist. Diese Art der Lötung, die in Frankreich üblich ist, ist einfacher, billiger und ungefährlicher als die mit dem Knallgasgebläse. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 47—49. Juni. Paris.) BRILL.

H. Pellet, *Zusammensetzung der Rohrzuckermelassen von der Insel Java*. Anläſslich einer den genannten Gegenstand behandelnden Arbeit von PRINSEN-GEERLIGS erörtert Vf. die Unterschiede, die sich bezüglich der Zus. der *Melassen* von

Java und Ägypten ergeben haben. Die Befunde von PRINSEN-GEERLIGS haben die Resultate der früheren Arbeiten des Vfs. über den Einfluſs des Bodens, des Klimas und der Kultur des *Zuckerrohrs* auf die Zus. der Melassen vollkommen bestätigt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1141—42. April.) MACH.

K. Andrlik, *Über die Benutzung des sogen. Schleudersalzes zum Ausdecken des Strontiumdisaccharats.* Das bei der Zerlegung des Disaccharats ausgeschiedene Strontiumhydrat, das sogen. Schleudersalz, läſst sich zur Fällung des *Zuckers* aus der *Melasse* nur schwierig wieder verwenden, da, wenn davon gröſsere Mengen verwendet werden, das Disaccharat sich schlecht absaugen läſst. Bei Unters. eines derartigen Prod. fand Vf., daſs der ziemlich groſse und in w. W. unl. Rückstand vorwiegend aus Disaccharat, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ bestand. Dieser feine, schmierige Rückstand ist die Ursache des schlechten Filtrierens u. läſst sich durch Sedimentieren des aufgel. Prod. beseitigen. In dem Rückstand wie in der dekantierten klaren Lsg. des Hydrats wurde neben Saccharose reichlich Raffinose gefunden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 402—5. Mai. Prag. Vers.-Stat. für Zuck.-Ind.) MACH.

G. Gahrtz, *Über die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds als Bleichmittel für dunkle Zuckerlösungen.* Nach den Verss. des Vfs. ist H_2O_2 zum Bleichen von Zuckersäften deshalb nicht brauchbar, weil die echten Karamelstoffe, auf deren Entfernung es in der Praxis in erster Linie anzukommen pflegt, davon nicht genügend entfärbt werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 521—23. Juni. Inst. für Zuck.-Ind.) MACH.

Adolph Ernest, *Beitrag zur Kenntnis einiger Zellulosen.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1947—51. 16/6. [14/5.] Prag. Chem. Lab. d. böhm. Techn. Hochschule. — C. **1906**. I. 1581.) HAHN.

Gaston Dejonghe, *Homogenität der Maischen in Gärung.* Es werden die Ursachen, welche die gleichmäſsige Beschaffenheit der in Gärung befindlichen Maischen zu stören vermögen, u. die Maſsnahmen erörtert, welche zur Verhinderung dieser die Gärung beeinträchtigenden Vorgänge getroffen werden können. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1147. April.) MACH.

A. Boidin, *Bakteriologische Kontrolle, Asepsis und Kurven der Mikrobenarbeit in der Brennerei.* Vf. berichtet über eine Vervollkommnung des *Amyloverfahrens*, das durchaus auf den von DE LA COUX (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 37; C. **1906**. I. 864) entwickelten Grundsätzen aufgebaut ist. Die früher nötige Anwendung von 2 kg Malz auf 100 kg Getreide (an sich ein wesentlicher Fortschritt der *Spirituserzeugung*) hat sich dadurch ganz vermeiden lassen, daſs die Maische durch eine geringe Menge S. verflüssigt wird. Die im Getreide vorhandenen mehrbasischen Phosphate müssen in einbasische übergeführt werden (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 112 u. 321; **23**. 133; C. **1904**. II. 1192 u. 1751; **1905**. II. 1201). Die notwendige Menge an S. wechselt nach dem Gehalt des Getreides an Alkaliphosphaten und MgO, nach der Kochdauer und dem verwendeten Druck. Im allgemeinen genügen 150—200 g HCl (als Gas gerechnet) für 100 kg Getreide, das 50—60 Min. unter Druck zu halten und vorher zur Umsetzung der Phosphate zerkleinert in dem angesäuerten W. 1—2 Stdn. einzuweichen ist. Die S. ist dann vor Einführung des Getreides in den Kocher verschwunden. Der Säurezusatz hat nur eine Verflüssigung der Maische zur Folge; die Versuckerung wird allein durch den beim Amyloverf. verwendeten stärkeverzuckernden Pilz bewirkt, dessen diastatische Kraft in der mit S. behandelten Maische viel stärker ist, als in der Malz-

maische. Den mannigfachen Vorteilen, die das Säureverf. bietet, stehen keine Nachteile gegenüber. Das Verf. ist wesentlich einfacher und billiger und läßt sich auch in sehr heißen Klimaten durchführen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 194—97. 27/5.) MACH.

Joh. Ernst Brauer, *Zur Sterilisierung des Malzes.* Da Malz zur Sterilisation keiner hohen Temperatur ausgesetzt werden darf u. zur Entfernung der Bakterienkeime ein bloßes Waschen mit W. nicht genügt, empfiehlt Vf. für diesen Zweck das *Bacillol*, welches durch Auflösen von Teerölen in Seife hergestellt wird u. bis zu 52% Kresole enthält. Es tötet in starker Verdünnung absolut sicher alle Bakterienkeime, und zwar ohne die Keimlinge des Malzgetreides zu schädigen. Auch empfiehlt sich eine Verstäubung desselben in den Aufbewahrungsräumen des Malzes. Durch Ausrottung der Mikroorganismen aus den Betriebsräumen erhält man eine viel reinere Gärung u. infolgedessen eine bessere Ausbeute u. größere Rentabilität. Die Verwendung geschieht folgendermaßen: Nach 3-stdg. Wässern und darauffolgendem Waschen des Malzes mit Quellwasser wird dasselbe mit ½—1%iger Bacillollsg. 3 Stdn. oder auch länger in Berührung gelassen; sodann wird es nach Ablassen des W. auf der Tenne getrocknet. Später werden die getrockneten Malzhaufen noch mit starker Bacillollsg. angebraust. Bei grünem Malz ist vor der Verwendung event. noch zur Vermeidung von Geschmackschädigungen eine 12-stdg. Lüftung nötig, bei Darrmalz verschwindet der Bacillolgeruch beim Darren sofort. Für die Zwecke der Fabrikation von Malzzucker u. -kaffee ist dies Verf. ungeeignet u. auch wohl überflüssig. (Chem.-Ztg. **30**. 529—30. 30/5. Tuchorze.) DITTRICH.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über die Fortschritte im zweiten Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 222—24. 20/5. 244—46. 5/6. Chemnitz.) HAHN.

A. Sandberg, *Bereitung geruchloser Fettsäuren mit Fischöl.* Fischöl verdankt bekanntlich seinen spezifischen, unangenehmen Geruch den in ihm sich findenden Zers.-Prodd. von Albuminen. Vf. empfiehlt die durch Spaltung von Fischöl erhaltenen, vom Glycerin getrennten Fettsäuren bei 25—40° unter stetem Umrühren mit 20% konz. H_2SO_4 zu behandeln, nach einigen Stunden Ruhe mit reinem W. zu waschen und dann zu destillieren. Die Fettsäuren zeigen dann E. 25—36° und lassen sich zu allen technischen Zwecken, von denen sie man bisher ihres Geruches wegen ausgeschlossen hat, verwenden. (Les Corps Gras industriels **32**. 355 bis 356. 15/6.) ROTH-Cöthen.

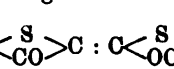
E. Grandmougin, *Zur Erzeugung zweifarbiger Effekte auf Wolle durch Aufdruck von Schwefelsäure.* In dem DRP. 168113 beschreiben BECKE u. BEIL ein Verf., um die Aufnahmefähigkeit von Gespinsten aus *Wolle* für Farbstoffe teilweise zu verändern, indem sie auf örtlich begrenzte Stellen (also durch Druckverf.) starke Schwefelsäure einwirken lassen. Vf. macht darauf aufmerksam, daß dieser Effekt auch durch Einw. vieler anderer Substanzen bewirkt werden kann, und daß gegenüber diesen gerade die Schwefelsäure größere Schwierigkeit in der technischen Durchführung des Verf. verursachen dürfte. (Z. f. Farbenindustrie **5**. 223—24. 15/6. Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

L. Baumann und **G. Thesmar**, *Ätzen von α-Naphtylaminbordeaux mit Hydrosulfit-Formaldehyd bei Abwesenheit von Eisensalzen.* Bei Herst. gewisser Buntätzen auf α-Naphtylaminbordeaux gibt die Ätzung mittels Hydrosulfit-Formaldehyd bei Ggw. von Nitrit und Eisen mitunter keine guten Resultate. Auf Grund ihrer Beobachtung, daß die Reduktionswirkung des *Hydrosulfit-Formaldehyds* in saurem

Medium eine weit stärkere ist, suchten die Vff. nach einem Mittel, den sauren Charakter der Ätzfarbe im Momente des Dämpfens zu erhöhen. Sie fanden ein solches in den Salzen organischer Basen. Als Base wird z. B. o-Anisidin verwendet, als Säure z. B. Lävulinsäure, Oxalsäure oder auch statt freier Säure ein Säureester, z. B. Methyltartrat. Das Verf. eignet sich nicht zum Weifsätzen, gibt aber bei Buntätzen gute Resultate. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 221—23. 15/6. [5/6.] Moskau. Manufaktur Zündel.) PRAGER.

F. Martin, *Thioindigorot B.* Vf. bespricht Darstellung und Anwendung dieses von der Firma KALLE & Co. fabrizierten Farbstoffes von der Konstitution $C_6H_4<\overset{S}{CO}>C : C<\overset{S}{OC}>C_6H_4$. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 185—88. 15/5.) PRAGER.

Hermann Alt, *Thioindigorot.* Vf. unterzieht die Darst., Eigenschaften und Anwendungsformen des *Thioindigorot* (s. nebenstehende Formel) einer eingehenderen Besprechung. Hervorzuheben ist, dafs für Indigofärbungen, welche mit Thioindigorot nuanciert sind, der übliche *Indigonachweis* eine Modifikation erfährt. Eine solche Färbung wird beim Betupfen mit Salpetersäure nicht gelb, sondern scharlachrot; schneidet man die mit Salpetersäure behandelte Stelle aus u. legt sie in konz. H_2SO_4, so wird der Stoff ziegelrot und schliefslich orange. Legt man eine mit Indigo + Thioindigorot gefärbte Probe direkt in konz. H_2SO_4, so wird die H_2SO_4 leuchtend bläulichgrün, beim Verdünnen mit W. violett. Zum Nachweis von Thioindigorot auf der Faser kann noch folgende Probe dienen. Schüttelt man den zu untersuchenden Stoff mit Benzol, Toluol oder CS_2, so färbt sich die Fl. rot und zeigt gelbe Fluoreszenz. (Färberzeitung **17**. 169—71. 1/6. 185—89. 15/6.) PRAGER.



E. Grandmougin, *Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminosulfosäuren.* Aminosulfosäuren, z. B. Sulfanilsäure, kondensieren sich mit *Gallocyaninen* leicht zu Farbstoffen, die viel blauer sind als die Ausgangsmaterialien. Man erhitzt z. B. auf dem Wasserbade 14 g *Prune*, in 25 ccm h. W. zum Teig angerührt, mit 16 g sulfanilsaurem Na in 20 ccm W. gel., bis eine Probe sich in konz. H_2SO_4 nicht mehr blau, sondern rotviolett löst; dann verd. man mit W. und filtriert den Farbstoff ab. Ähnlich wie Sulfanilsäure verhalten sich Naphtionsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, β,β-Naphtylaminosulfosäure. Dimethylmetanilsäure kondensiert sich nicht; es mufs also anscheinend eine freie Aminogruppe vorhanden sein; jedoch findet auch bei freier Aminogruppe nicht immer Kondensation statt. Statt Prune können auch andere Gallocyanine Verwendung finden. Die Farbstoffe besitzen nur mäfsige Lichtechtheit. (Z. f. Farbenindustrie **5**. 201. 1/6. Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

Wilhelm Massot, *Faser- und Spinnstoffe.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 737—48. 27/4. [20/3.].) BLOCH.

Léo Vignon u. **J. Mollard**, *Über die Chlorierung der Wolle.* Vf. hat weifse, gesponnene, entfettete Wolle unter verschiedenen Bedingungen mit gasförmigem Chlor, mit Chlorwasser und Chlorkalk behandelt und folgendes festgestellt. Das Chlor verändert die Wolle u. kann sie völlig lösen. Unter bestimmten Bedingungen erteilt das Chlor der Wolle neue Eigenschaften; insbesondere verliert die Wolle 10% an Gewicht, färbt sich leichter und erzeugt dunklere und glänzendere Töne. Sie verliert merklich die Eigenschaft des Eingehens. Bei den technischen Opera-

tionen scheint das Chlor nicht fixiert zu werden. Es wirkt als Reagens u. scheint die hervortretenden Teile der Schuppen zerstört zu haben und infolgedessen die Fähigkeit zum Verfilzen und Eingehen zu vermindern. Gleichzeitig kann die Sprengung gewisser Bindungen von Aminosäuren dazu führen, die Färbeeigenschaften durch eine Vermehrung der sauren und basischen Gruppen zu verstärken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1343—45. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Bertelsmann, *Heizungs- und Beleuchtungswesen.* Bericht über die Fortschritte von Mitte 1904 bis Ende 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 196—98. 5/5. 219—22. 20/5. 246—48. 5/6. 269—71. 20/6. Tegel bei Berlin.) HAHN.

H. Warth, *Über die Verwendung von Gips zur Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt bei der Koksherstellung.* Gips kann die Schwefelsäure bei der Gewinnung des Ammoniaks aus dem Gaswasser ersetzen. Aus einem Gaswasser, das insgesamt 26% NH_3 enthält (darunter 5,2% Ammoniumcarbonat) gewinnt Vf. durch Schütteln mit gebranntem Gips 80% des Ammoniaks als Sulfat, 17% können durch Kochen in H_2SO_4 aufgefangen werden, so dafs durch den Gips $^5/_6$ der sonst nötigen H_2SO_4 gespart werden. Auch kann man nach dem Behandeln mit Gips die geklärte Lsg. mit Eisenvitriol behandeln und so das $(NH_4)_2SO_4$ ohne Verwendung von freier H_2SO_4 gewinnen. (Ausbeute 95,4% des Nd.) Behandeln mit Gips, Ocker u. Kohlensäure ist weniger praktisch. (Chem. News **93**. 259—60. 8/6. [24/5.] Birmingham.) W. A. ROTH-Greifswald.

Bibliographie.

Babu, L., Traité théorique et pratique de Métallurgie générale. Volume II: Combustibles; appareils métallurgiques. Paris 1906. gr. in-8. av. 539 figures. toile. Mark 20,50.

L'ouvrage complet, 2 volumes, 1904—1906, av. 687 fig. toile. Mark 41.

Baumert, G., Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, bearbeitet von **G. Baumert, M. Dennstedt** und **F. Voigtländer**. (2 Bände.) Band II: Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma etc. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie, von M. DENNSTEDT u. F. VOIGTLÄNDER. Braunschweig 1906. gr. 8. X u. 248 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel und 96 Abbildungen. Mark 9.

Band I in Vorbereitung.

Beck, W., Die Elektrizität und ihre Technik. Gemeinverständliche Darstellung der physikalischen Grundbegriffe u. der praktischen Anwendung der Elektrizität. 7., umgearbeitete Auflage. 3 Bände. Leipzig 1906. 8. 1600 SS. mit zahlreichen Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 45.

Biltz, H., Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 2. Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. 64 SS. mit 8 Figuren. Leinenband. Mark 2,20.

The Bio-Chemical Journal. Edited by **B. Moore** and **E. Whitley**. Liverpool. roy. 8. with figures. — Volume I: Year 1906 (12 nrs.). Mark 17.

Boucherie, L., et Coudray, E., Guide pratique de Chimie. Partie II: Chimie organique. Paris 1906. 8. 1454 pg. Mark 12,50.

Calmette, A., Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout. Paris 1905. gr. in-8. V et 194 pg. av. 2 planches et 39 figures. Mark 5.

Gattermann, L., Tabelle zur Berechnung der volumetrischen Stickstoffbestimmungen. Leipzig 1905. 8. 40 SS. Leinenband. Mark 1,20.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer** und **W. Kerp**. Für 1904. Heft 4. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 721—912 u. (Inhaltsverzeichnis zu Teil I) XLVI SS. Mark 10.

Koenig, G. A., Chemistry simplified. Course of lectures on the Non-Metals, based upon the natural evolution of Chemistry. Philadelphia 1905. 8. 270 pg. cloth. Mark 7,50.

Kraeger, J., Untersuchung u. Beurteilung des Bieres u. der bei der Bierbrauerei verwendeten Rohstoffe. Wien 1906. 8. VII und 134 SS. mit 30 Figuren. Mark 3.

Lambert, T., Glue, Gelatine and their allied Products. Practical handbook. London 1905. 8. 166 pg. cloth. Mark 5,20.

Leffmann, H., Analysis of Milk and Milk Products. 3., revised and enlarged edition. Philadelphia 1905. 8. VI and 78 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.

Long, J. H., Physiological Chemistry. Philadelphia 1905. 8. 424 pg. cloth. Mark 7,50.

Longmuir, P., Elementary Metallurgy: Iron and Steel. London 1905. 8. 284 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.

Montessus de Ballore, R. de, Le Radium. Paris 1905. 12. 64 pg.

Noble, A., Researches on Explosives. Part III. Reprint. London (Philos. Trans.) 1905. 4. 36 pg. with 13 plates. Mark 5,20.
Parts I and II by NOBLE and ABEL, 1875—1880, 107 and 47 pg. with 12 plates.

Puerta, G. de la, Analisis quimico-bacteriologica de las Aguas potables. Madrid 1905. 4. 39 pg. Mark 2,50.

Reformatski, Unorganische Chemie. 3. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1905. 8. mit Figuren. Mark 6.

Saintignon, F. de, Le Radium et l'attraction différentielle à petite distance dans les fluides. Nancy 1905. 4. 41 pg.

Schmidt, O., Der Portlandzement, auf Grund chemischer und petrographischer Forschung nebst einigen neuen Versuchen. Stuttgart 1906. 8. V u. 163 pg. mit 8 Figuren. Mark 4.

Strzyzowski, C., La Chimie biologique autrefois et aujourd'hui. Avec préface par L. BOURGET. Lausanne 1906. 8. av. 5 portraits et 3 figures. Mark 2.

Simonsen, E., Vejledning i Varekundskab med tilhörende mekanisk og chemisk Teknologi. Christiania 1905. 8. XIX und 542 pg. mit 231 Figuren. Gebunden. Mark 15.

Thomälen, A., Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. 2., verbesserte Auflage. Berlin 1906. 8. mit 287 Figuren. Leinenband. Mark 12.

Vanino, L., Die künstlichen Leuchtsteine. Nach den bis jetzt bekannten Quellen bearbeitet. Heidelberg 1906. 8. Mark 1.

Vinson, A. E., Beiträge zur Methodik der Analyse ganzer Tierkörper. Göttingen 1904. 8. 76 SS. Mark 2.

Zwick, H., Kalk und Luftmörtel. Auftreten und Natur des Kalksteins, Brennen desselben und seine Anwendung zu Luftmörtel. 2. Auflage. Wien 1906. 8. VIII und 208 SS. mit 39 Figuren. Mark 3.

Schluſs der Redaktion: den 2. Juli 1906.

Dadourian, H. M. 214.
Dediehen, G. 254.
Dejonghe, G. 284.
Deondé, M. 226.
Degrez, A. 263.
Deussen, E. 204.
Dienert, F. 272.
Doelter, C. 268.
Doermer, L. 207.
Dold, H. 264.
Dony, A. 203.
Dony, O. 203.
Dorschky, K. 237.
Dryfus, B. J. 263.
Duboin, A. 207.
Dukelski, M. 217.
Duster, J. 200.
Erdmann, E. 264.
Ernest, A. 284.
Estrillard 272.
Fauvel, P. 263.
Fellenberg, Th. 227.
Fendler, G. 259.
Fenton, H. J. H. 276.
Fernbach, A. 229.
Ferrari, G. 224.
Fischer, O. 250.
Fleischmann 199.
Forerand 206.
Foregger, R. 207.
François, M. 225.
Frey, O. 190.
Fribourg, Ch. 279.
Fürth, G. 284.
Gastine, G. 280.
Gattel, H. 200.
Gerlinger, P. 242. 244.
Gidehot, M. 248.
Gierke, E. 220.
Goldschmidt, H. 231.
Gondmougin, E. 285. 286.
Gonow, T. 261.
Gossmann, H. 216.
Gschwendner, B. 249.
Guber, A. 208.
Gunde, B. 263.
Guillet, L. 221.
Guye, Ph. A. 196.
Gwyer, A. G. C. 222.
Haber, F. 199.
Habermann 270.
Hahn, O. 213.
Haller, A. 238.
Hempel, H. 265.
Henderson, L. J. 205.
Henry, L. 201. 226.
Herkenrath, F. 283.
Hinrichs, G. D. 197.
Hockauf, J. 281.
Hugounenq, L. 257. 261.
Hussak, E. 268. 269.
Jalowetz, E. 281.
Janssens, L. C. 273.
Jones, W. 262.
Jungfleisch, E. 241.
Kadiera, V. 245.
Klages, A. 232.
Königsberger, J. 268.
Kržižan, R. 280.
Küttner 266.
Lacombe, H. 207.
Lacroix, A. 273.
Lainé, E. 271.
Laur, F. 270.
Leroux, H. 241.
Levene, P. A. 263.
Levin, M. 197.
Liebermann, C. 249.
Lilienfeld, J. E. 200.
Lindet 265.
Lippich, F. 230.
Lombardi, U. 199.
Mc Coy, H. N. 214.
Maitland, W. 205.
Malfitano, G. 211.
Mansier 282.
Maquenne, L. 261.
Marchlewski, L. 259.
Marckwald, W. 236. 237.
Marek, J. 273.
Martin, F. 286.
Massot, W. 286.
Mathewson, W. E. 257.
Matignon, C. 202.
Matthies, W. 204.
Maurichean - Beaupré 278.
Mennicke, H. 283.
Meth, B. 236. 237.
Michael, A. 230.
Michaelis, F. 233.
Minguin, J. 238.
Moir, J. 220. 247.
Moissan, H. 217. 220.
Mollard, J. 286.
Morel, A. 257.
Müller, C. 235.
Müller, G. 194.
Müller, W. J. 268.
Müntz, A. 271.
Nasini, R. 272.
Nestler, A. 259.
Nielsen, C. 189.
Noelting, E. 242. 244. 245.
Osann 209.
Paal, C. 242.
Pellet, H. 279. 280. 283.
Perkin, A. G. 235.
Perkin, F. M. 276.
Perkin jun., W. H. 236. 239. 241.
Petersen, E. 228.
Pfeiffer, P. 208. 209.
Philipp, H. 207.
Ponzio, G. 232.
Pope, W. J. 236.
Quennessen, L. 220.
Reiser 190.
Römer, F. 251.
Rohland, P. 283.
Ross, W. H. 214.
Roux, E. 261.
Ruhemann, S. 236. 257.
Rupe, H. 237.
Russ, F. 203. 227.
Sachs, F. 233.
Sahmen, R. 221.
Salvadori, R. 272.
Sand, J. 217. 218.
Sandberg, A. 285.
Sawjalow, W. 263.
Schittenhelm, A. 262.
Schmid, C. 256.
Schmidt - Nielsen, S. 262.
Schroeter, G. 230.
Schück, B. 216.
Séverin, E. 247.
Sherman, H. C. 229.
Ssadikow, W. 258.
Stock, A. 189.
Strauss, E. 249.
Swaving, A. J. 267.
Szilárd, B. 223.
Tammann, G. 211.
Tapuach, M. 209.
Telle, F. 277.
Thesmar, G. 285.
Thomson, J. J. 195.
Thorpe, J. F. 239. 241.
Timmermans, J. 197.
Tomaszewski 264.
Touplain 264. 279.
Trannoy, R. 202.
Treitschke, W. 211.
Turchini, S. 205.
Ubbelohde, L. 191. 193.
Ulrich 266.
Urbain, G. 207.
Urban, J. 261.
Varenne, E. 265.
Vignon, L. 286.
Vigouroux, E. 216.
Walker, J. 203.
Warth, H. 287.
Weidenkaff, E. 242.
Weifs, P. 268.
Werner, A. 208.
Williams, R. H. 229.
Windaus, A. 224.
Wohl, A. 222.
Wolf, C. G. L. 263.
Wolff, J. 229.
Yockey, H. 279.
Zielstorff, W. 267.

Patent-Anmeldungen.

(Daten am Schlufs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

9. Juli 1906.

B. 41299. **Indanthrenklasse,** Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittels der Farbstoffe der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30/10. 1905.

L. 20386. **Extraktions- und Destillierapparat.** Lehn Uri Lloyd, Cincinnati, Ohio, V. St. A. 21. 1904.

L. 22159. **Platinkontaktmasse,** Verfahren zur Herstellung einer —; Zus. z. Anm. Sch. 22198. Dr. Gustav Lättgen, Berlin-Halensee. 12/2. 1906.

B. 39575. **Schwefel,** Verfahren zur Entfernung des — aus den bei der Leuchtgasfabrikation benutzten Reinigungsmassen. Joseph Jules Marie Bécigneul, Nantes. 27/8. 1905.

Klasse:

12i. W. 23866. **Bariumperkarbonat,** Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 2/2. 1905.

12o. K. 29850. **Arylthioglykolsäuren,** Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 20/6. 1905.

12q. B. 37489. **Formaldehydsulfoxylsäure,** Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/6. 1904.

21f. A. 11557. **Bogenlampenelektroden** und Verfahren zur Herstellung derselben. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 5/12. 1904.

21f. S. 22794. **Bogenlichtelektrode** mit Metall-

Klasse:

einlage. Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg. 17/5. 1906.

21 f. Sch. 24833. **Quecksilberdampflampe mit Kippzündung.** Schott & Gen., Glaswerk, Jena. 27/12. 1905.

22 a. F. 21056. **O-Oxymonoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/12. 1905.

22 f. M. 26249. **Zinkhydroxyd,** Verfahren zur Darstellung von —. Pierre Charles Eugène Meyer, Lyon. 15/10. 1904.

29 b. S. 22086. **Zellulosefäden,** Verfahren zur Herstellung von — aus Nitrozelluloselösungen. Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques, A. Lumière et ses Fils, Lyon-Monplaisir, Frankr. 15/12. 1905.

39 b. C. 14435. **Zelluloidartige Massen,** Verfahren zur Herstellung —. Dr. Conrad Claessen, Berlin. 10/3. 1906.

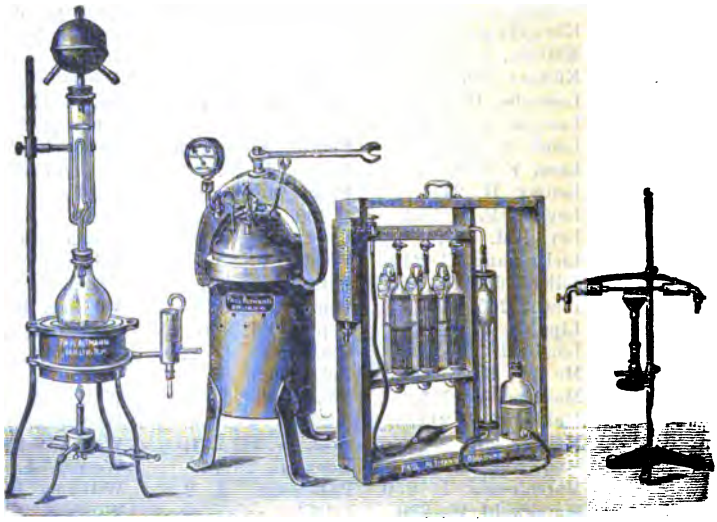
80 b. J. 8685. **Magnesiazement,** Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem — aus Magnesia, Magnesiumsulfat oder anderen Sulfaten, deren Basen schwächer sind, als Magnesia. W. Jeroch, Berlin und Deutsche Ferrit-Cement-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 28/9. 1905.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[8

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN S. 42,** Gitschinerstr. 44.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

Dresden-A. 19.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besond[ers]
der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

HARVARD AUG 10 1906 CAMBRIDGE, MASS.

Nr. 4. Chemisches 1906. Bd. 2.
S. 289—388. 25. Juli.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kempf (R.), Schüttelgefäfs 289.
Rebenstorff (H.), Stopfenpipette 289. — Senkwage mit Centrigrammspindel 289.
Warren (E. B.), Extraktionskolben 289.
Wilson (J. B.), Soxhletapp. 290.
Threlfall (R.), Statische Vergleichung von Gasdichten 290.
Rosenthal (J.), Röntgenröhren 290.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nordmeyer (P.), Physik u. physik. Chemie 290.
Fürscheim (B.), Wechselnder Affinitätswert einfacher Bindungen 290.
v. Jüptner (H.), Dampftension 291.
Denison (R. B.) u. Steele (B. D.), Messung der Hydrolyse in wss. Legg. auf Grund der Ionenbeweglichkeit 291.
Pentschew (P. B.), Spannungsabfall in der posit. Schicht in H 292.
Marshall (A.), Formen von Dampfdruckkurven binärer Mischungen 292.
Barkla (Ch. G.), Sekund. Röntgenstrahlung 292.
Rau (H.), Kanalstrahlen 293.
Laine (V. J.), Ableitung der Absorption der β-Strahlen des Ra in den Elementen als Funktion von deren Konstanten 293.
Nernst (W.), Helligkeit glühender, schwarzer Körper und ein Pyrometer 294.
Lewis (G. N.), Anwendbarkeit der Raoultschen Gesetze zur Molekulargewichtsbest. in Lösungsmittelgemischen u. einfach. Lösungsmitteln, deren Dampf dissociiert ist 294.
Wegscheider (R.), Vorlesungsvers. über Kobaltinitrite 294.

Anorganische Chemie.

Claude (G.), Verflüssigung der Luft 295.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Leitfähigkeit von Luft, welche sich in Berührung mit sich oxydierenden Substanzen befindet 295.
Walter (B.), Spektrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes 295.
Thompson (M. de K.), Freie Energie v. Halogen- u. O-Verbb., berechnet aus Potentialmessungen 295.

Borodowski (W.), Synthese, Schmelz- und Umwandlungskurven der S-Verbb. d. As 297.
Pfeiffer (P.) u. Tapuach (M.), Chlorostibanate von Dichlorosalzen 298.
Plato (W.), Erstarrung reiner Salze u. ihre therm. Begleiterscheinungen 298.
Moye (A.), Gips 298.
Taponier (E.), Einw. der Alkalibromide auf $BaCO_3$ 299.
Scholtz (M.) u. Abegg (R.), Gleichgewicht bei den Rkk. $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2SO_4$ und $BaCO_3 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2CO_3$ 299.
Forch (C.) und Nordmeyer (P.), Spez. Wärme des Cr, S u. Si, sowie einiger Salze zwischen $-188°$ u. Zimmertemp. 300.
Sand (J.) und Kaestle, Hydrolyse der Dichromate und Polymolybdate 300.
Pfeiffer (P.) u. Osann (W.), Tetrarhodanatodipyridinchromsalze 301.
Osmond (F.) u. Cartaud (G.), Kristallographie des Fe 302.
Elster (J.) u. Geitel (H.), Radioaktivität des Th 302.
Mercanton (P. L.), Explosionsgefahr beim Ra und Undurchdringlichkeit des erhitzten Glases für die Radiumemanation 303.
Bragg (W. H.), α-Strahlen des Ra 303.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas und Knallgas 303.
Ruer (R.), Bleioxychloride 303.
Moore (B. E.), Spektroskop. Studie an Lsgg. von Cu u. Co 305.
Aloy (J.) und Frébault (P.), Wismut 305.
Gutbier (A.) und Bünz (R.), Peroxyde des Bi 306.
Baxter (G. P.), Hines (M. A.) u. Frevert (H. L.), At.-Gew. des Cd 306.
Vanino (L.) und Hartl (F.), B. kolloidaler Goldlsgg. mittels äth. Öle 307.
Rich (E. M.) u. Travers (M. W.), Konstit. des Ammoniumamalgams 307.
Hudson (O. F.), Mikrostruktur v. Messing 307.

Organische Chemie.

Clarke (L.) u. Shreve (R. N.), Isohexan u. ein neues Dodekan 308.
Michael (A.), Verteilungsprinzip 308. — Addition von W. an Hexin-(2) 309.
Michael (A.) u. Hartman (R. N.), Konstit. des aus Mannit-Hexen dargestellt. Hexylalkohols 310.
Michael (A.) u. Turner (H. J.), Einw. von Cl auf Hexan 310.
Michael (A.) u. Leighton (V. L.), Addit. von HClO an Isobuten 311.
Konowalow (M.), Miller (K.) und Timtschenko, Synthese von Alkoholen mittels magnesiumorgan. Verbb. 311.
Konowalow (M.), Nitrierung v. gesätt. KW-stoffen mit zwei Isopropylgruppen 312. 313.
Tschelinzew (W.), Thermochem. Unters. der Zers. von magnesiumorgan. Ätherkomplexen durch W. 314. — Thermochem. Unters. der Zers. magnesiumorgan. Verbb. durch W. 315. — Bildungswärme halogenierter, magnesiumorgan. Verbb. aus den Elementen u. Wärmetönung ihrer Darstellungsreaktion aus halogenierten organ. Verbb. und Mg 315.
Salkind (J.), Einw. von Mg auf Bromisobuttersäureester 315.
Zeltner (J.) u. Reformatski (S.), Einw. v. Mg auf Ester bromsubstit. SS. und auf ein Gemisch dieser Ester mit Aldehyden 316.
Courtot (A.), Dehydratation der β-Alkyloxypivalinsäureester 317. 318.
Blaise (E. E.) u. Courtot (A.), Dehydratation von Alkyloxypivalinsäureestern 318.
Curtiss (R. S.), Rk. v. N_2O_3 mit Malonsäureester 320.
Vanzetti (B. L.), Elektrolyt. Zers. organ. dicarboxyliert. SS. 321.
Green (A. G.) u. Perkin (A. G.), Konstitut. der Zellulose 321.
Kohn (M.), Redukt. der blauen Eisencyanverbb. 321.
Brissemoret, Derivv. des Kaffeïns u. Rkk. seines Glyoxalinkernes 322.
Kauffmann (H.), Magnetoopt. Messung des Zustandes von Benzolderivv. 322.
Körner (G.), Aromat. Substanzen mit 6 Atomen C 323.
Körner (G.) und Contardi (A.), Sechstes Nitrodibrombenzol 323.
Hantzsch (A.), Pseudosäuren 324.
Jaeger (F. M.), Kristallographie organ. Verbb. 325.
Menschutkin (N.), Einfluß von Katalysatoren auf die B. von Aniliden 325.
Angeli (A.) u. Marchetti (G.), Azoxyverbb. 325.
Stallard (G.), o-Xylolderivate 326.
Bargellini (G.), Einw. von Chlf. u. NaOH auf Phenole in Acetonlsg. 326.
Jackson (C. L.) u. Boswell (M. C.), Einw. von Jodchlorid auf Brenzkatechin 327.
Perkin (A. G.) und Steven (A. B.), Einw. von Isoamylnitrit auf Pyrogallol 328.
Ponzio (G.), Einw. von N_2O_4 auf Benzaldoxim 328.
Cobb (Ph. H.), Chloride der o-Sulfobenzoesäure 329.
Anschütz (R.), Einw. von PCl_5 u. $POCl_3$ auf substit. o-Phenolcarbonsäuren 331.
Anschütz (R.), Mehring (H.), Anspach (R.), Robitsek (A.), Schmitz (F.), Weber (E.) u. Sieben (J.), Einw. von PCl_5 und $POCl_3$ auf substit. Salicylsäuren 331.
Anschütz (R.), Schroeder (E.), Weber (E.), Anspach (R.), Robitsek (A.) und Runkel (K.), Einw. von PCl_5 u. $POCl_3$ auf Methylsalicylsäuren, 2-Oxyuvitinsäure und α-Oxy-β-naphtoesäure 334.
Anschütz (R.), Shores (J. H.), Löwenberg (E.) u. Schmitz (F.), Einw. von Bzl. u. $AlCl_3$ auf Phenolcarbonsäurechloride 336.
Morgan (G. Th.) u. Micklethwait (F. M. G.), Residualaffinität des Cumarins bei B. der Oxoniumsalze 337.
Wallach (O.), Verbb. der Cyklohexanonreihe 338.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
AUG 10 1906
CAMBRIDGE, MASS.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 4. 25. Juli.

Apparate.

R. Kempf, *Ein Schüttelgefäfs mit Innenkühlung und Gasableitung.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3970; C. **1906**. I. 179.) Der etwa $^1/_2$ l fassende App. besteht aus einem cylindrischen Glasgefäfs, welches senkrecht zur Längsachse ein besonders geformtes Gasableitungsrohr trägt, und durch welches ein gläsernes Schlangenrohr in der Richtung der Längsachse hindurchführt. Hierdurch wird es ermöglicht, während des Schüttelns etwa entweichende Gase aufzufangen und die Temperatur auf beliebiger Höhe zu halten. Das Gasableitungsrohr dient auch zur Füllung des App., während das Schlangenrohr zur feinen Verteilung der Fl. beiträgt. Zu beziehen von Gebr. MUENCKE, Berlin NW., Schumannstr. 2. (Chem.-Ztg. **30**. 475. 16/5. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) HAHN.

H. Rebenstorff, *Stopfenpipette.* (Chem.-Ztg. **30**. 516. 26/5. Dresden. K. S. Kadettenkorps. — C. **1906**. I. 113.) HAHN.

H. Rebenstorff, *Eine Senkwage mit Centrigrammspindel.* (Chem.-Ztg. **30**. 569 bis 570. 9/6. Dresden. K. S. Kadettenkorps. — C. **1906**. I. 113 u. 699.) HAHN.

E. Bruce Warren, *Ein verbesserter Extraktionskolben.* Im Kolben (Fig. 15 u. 16) bleibt die Substanz, während das Lösungsmittel auf sie einwirkt, auf der Siedetemperatur des Lösungsmittels, wodurch besonders die Extraktion schwer l. Körper erleichtert wird. Bei Fig. 15 ist es ermöglicht, den Rückstand, wenn nötig, in einem Strom trocknen Gases zu trocknen. — Bei Fig. 16 steht das Substanzglas in einem äufseren Rohr so, dafs die Höhe des Lösungsmittels in beiden kommuniziert. Man wägt die Substanz in das innere, auf Wolle u. dgl. stehende Rohr, gießt genügend Lösungsmittel ein und

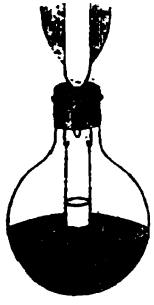


Fig. 15.

Fig. 16.

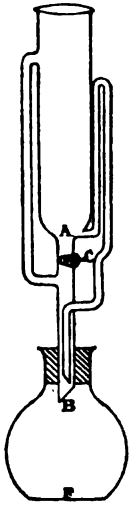


Fig. 17.

bringt den Rückflufskühler derart an, dafs das zurückfliefsende Lösungsmittel in

die Substanz, von hier mit dem extrahierten Teil in das äußere Rohr und von da in den Kolben gelangt. Nach der Extraktion kann der Rückstand in einem Gasstrom getrocknet werden. Sogar bei den schwierigen Extraktionen in Gummifabriken und bei der *Extraktion von Carnaubawachs mit Aceton* arbeitet der App. wirksam und rasch. — Zu beziehen von MÜLLER, ORME & Co. (Chem. News **93**. 228. 18/5.) BLOCH.

J. Beetham Wilson, *Ein modifizierter Soxhletapparat.* Um, besonders bei *Fettextraktionen mittels Äther*, die nach dem letzten Überlaufen im Soxhletrohr zurückbleibenden Mengen von Lösungsmittel und Fett nicht zu verlieren, ist das Rohr *A B* (Fig. 17) am Boden offen und mit einem Hahn *C* versehen. Bei dessen Öffnung fließt der Inhalt der Soxhletröhre direkt in die Flasche *F*, in welcher nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand direkt gewogen werden kann. Der Hahn ist auch von Nutzen, wenn das Ablaufen im Soxhletrohr etwa stockt. — Der App. wird hergestellt von GALLENKAMP & Co., London. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 587. 19/5.) BLOCH.

Richard Threlfall, *Über eine statische Methode zur Vergleichung von Gasdichten.* Es wird ein *Mikromanometer* angegeben, das die genaue Messung kleiner Druckdifferenzen gestattet. Die Beschreibung des App. ist im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 542—45. 21/6. [3/5.*].) SACKUR.

Josef Rosenthal, *Über eine neue Art von Röntgenröhren.* Von der Antikathode gehen neben den praktisch verwendbaren Röntgenstrahlen noch andere aus, die vom Glas absorbiert werden und durch Veränderung des Glases die Veränderung des Härtegrades der Röhre bedingen. Vf. läßt die schädlichen Strahlen durch eine dünne Metallschicht absorbieren („Innenfilter-Röntgenröhren"). Dadurch werden die praktisch verwendbaren Strahlen kaum geschwächt. Man erhält durch das Fortfallen schädlicher Strahlen schärfere Bilder. (Physikalische Ztschr. **7**. 424 bis 425. 15/6. [2/4.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Nordmeyer, *Physik und physikalische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 493—97. 23/5.) BLOCH.

B. Flürscheim, *Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen.* Vf. verweist zu der Arbeit WERNERS über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1278; C. **1906**. I. 1770) darauf, daß CLAUS die gleiche Anschauung vor 25 Jahren vertreten hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 432). WERNER hat die CLAUSschen Anschauungen, z. B. zur Erklärung der α-Substitution bei Fettsäuren, verwertet, u. Vf. die Betrachtungsweise auf Affinitätswirkungen über At.-Ketten ausgedehnt (vergl. z. B. J. f. pr. Chem. [2] **71**. 497; C. **1905**. II. 545). Bei der Labilität der Halogene in Triphenylmethanderivaten handelt es sich nicht nur um eine quantitative Schwächung der Bindung des Halogens (WERNER), sondern auch um eine qualitative Lockerung zufolge Negativität. Diese Leichtigkeit (Geschwindigkeit), mit der H in Benzol ersetzt wird, hängt auch vom qualitativen Faktor ab (Negativität der Substituenten), z. B. Labilität des F in m-Nitrofluorbenzol. Analog ist das Verhalten des dreiwertigen, negativ substituierten N, z. B. im Acetanilid, der mit SS. keine sogenannten Salze bilden kann. Die Labilität des Halogens in Triphenylmethanderivaten wird nicht nur durch die Affinitätsmenge bedingt, welche

die Phenylgruppen beanspruchen, sondern auch durch deren Negativität. Im Tribenzoylmethan ist nur die Negativität übrig geblieben, die quantitativen Beziehungen haben durch Einführung schwach haftender Carbonylgruppen eine direkte Umkehrung erfahren. Über den Einfluſs der Substituenten in Phenylkernen verweist Vf. auf seine früheren Arbeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2015—17. 16/6. [11/5.] London. DAVY-FARADAY-Lab. d. Royal Inst.) MEUSSER.

H. v. Jüptner, *Zur Kenntnis der Dampftension.* Die VAN DER WAALSsche Dampfdruckformel $\log p_k/p = f(T_k/T - 1)$ läſst sich aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ableiten, wenn man die Verdampfungswärme λ als unabhängig von der Temperatur annimmt. Unter der ferneren Annahme der Gültigkeit der TROUTONschen Regel berechnet sich f 3,04. Man erhält befriedigende Übereinstimmung der VAN DER WAALSschen Formel mit bisherigen Bestst., wenn man im Falle von *Fluorbenzol* f 2,93, für *Quecksilber* f 2,284 setzt. f ist also für verschiedene Körper verschieden, aber auch für einen Körper eine Funktion der reduzierten Temperatur T/T_k. f nimmt zunächst mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum f_1 bei einer Temperatur T_1 ab und steigt dann wieder. Die Abnahme von f bis f_1 läſst sich durch eine gerade Linie darstellen, die Zunahme von f_1 an als ein Kreis, dessen Radius r, und dessen Lage für verschiedene Körper verschieden sind. Doch wird an der Hand von älteren Dampfdruckbestst. von Quecksilber, Argon, Xenon, CO_2, Fluorbenzol und W. gezeigt, daſs für diesen Kreis folgende einfache Beziehungen zu bestehen scheinen, wenn man sich auf f und auf $1 - T/T_k = \vartheta$ als Koordinaten bezieht: Die Mittelpunkte der erwähnten Kreise liegen für alle Körper in einer horizontalen Linie. Mit wachsender Atomzahl im Molekül nimmt der Radius r und die Entfernung des Kreismittelpunktes ϑ_m von der Ordinatenachse ab. Der Wert von Δf bei der kritischen Temperatur dürfte für alle Körper gleich sein. Man kommt so für die Dampftension zu 2 verschiedenen empirischen Ausdrücken. Bis zur Grenztemperatur T_1 ist:

$$\log p/p_k = f_1 + \Delta f_0 (1 + T_k/T_1) - \Delta f_0 T/T_1 - f_1 T_k/T - \Delta f_0 T_k/T,$$

worin f_0 der Wert von f für $T = 0$ und $\Delta f_0 = f_0 - f_1$ ist. Von dieser Grenztemperatur nach oben ist: $\log p/p_k = \frac{\vartheta}{1-\vartheta} \cdot \sqrt{r^2 - (\vartheta_m - \vartheta)^2} - F$, worin F für alle Stoffe denselben Wert 3,27 haben dürfte. (Z. f. physik. Ch. **55**. 738—52. 26/6.) BRILL.

Robert Beckett Denison und **Bertram Dillon Steele**, *Eine neue Methode zur Messung der Hydrolyse in wässerigen Lösungen, die auf der Betrachtung der Ionenbeweglichkeit beruht.* Die Vff. haben früher eine Methode beschrieben (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 556; C. **1906**. I. 305), nach der man Überführungszahlen direkt mit Hilfe einer sogenannten Indikatorlsg. bestimmen kann. Dieser Indikator darf nicht hydrolysiert sein, weil sonst die rasch wandernden Ionen des W. auftreten. Ist er hydrolysiert, so erhält man an Stelle der wahren Beweglichkeit eine scheinbare, aus deren Differenz gegen die wahre man den Betrag der Hydrolyse berechnen kann. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer theoretisch abgeleiteten Formel, die nur die experimentelle Ausführung von 3 Leitfähigkeitsmessungen erfordert. Auf diese Weise wurde die Hydrolyse der Chloride von *Anilin*, *o-* und *p-Toluidin* bei 18 und 25° gemessen. Für die Hydrolysenkonstante ergab sich:

	Anilinchlorid	o-Toluidinchlorid	p-Toluidinchlorid
18°	$61{,}9 \cdot 10^3$	$46{,}0 \cdot 10^3$	$256 \cdot 10^3$
25°	$43{,}6 \cdot 10^3$	$29{,}6 \cdot 10^3$	$186 \cdot 10^3$

Daraus können die Dissociationskonstanten k der 3 Basen und die Hydrolysenwärme q der 3 Salze berechnet werden, nämlich:

	$k \cdot 10^{-10}$	q
Anilin	5,2	8700
o-Toluidin	3,5	11000
p-Toluidin	2,2	7900

Die letzte Spalte stimmt gut mit den kalorimetrisch bestimmten Werten überein. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 162—63. [7/6.*].) SACKUR.

P. B. Pentschew, *Über den Spannungsabfall in der positiven Schicht in Wasserstoff.* Auf die anodische Schichtung an Wasserstoffröhren haben geringe Verunreinigungen grofsen Einfluſs, vor allem Hg-Dampf. In ganz reinem Wasserstoff sind die Schichten einfach und längs ihrer Achse homogen gefärbt. In reinem Wasserstoff nimmt der Spannungsabfall in der positiven Schicht mit wachsender Stromstärke bei konstant gehaltenem Gasdruck etwas zu und sinkt bei konstanter Stromstärke mit abnehmendem Gasdruck, doch nicht unter 20 Volt. (Physikalische Ztschr. **7**. 463. 1/7. [April.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Marshall, *Die Dampfdrucke von binären Mischungen. I. Die möglichen Formen von Dampfdruckkurven.* Alle Kurven, die als Ordinaten den Partialdruck p, als Abszisse die molekulare Zus. x enthalten, können in 4 Typen eingeteilt werden, von denen sich 3 auf in allen Verhältnissen mischbare Fll. beziehen. Sie unterscheiden sich dadurch, daſs $\frac{p}{x}$ kleiner, gleich oder gröſser als der Dampfdruck der reinen Substanz ist. Die entsprechenden Kurven für den Gesamtdampfdruck setzen sich additiv aus den Partialdruckkurven zusammen. Diese Gesamtdruckkurven kann man in 12 Klassen einteilen, wie sich durch Differentiation einer von DUHEM und MARGULES gegebenen Gleichung zeigen läſst.

Bei mischbaren Fll. besitzt diese Gesamtdruckkurve nur ein Maximum oder Minimum. Das REGNAULTsche Gesetz, daſs nämlich bei nicht völlig mischbaren Fll. der Gesamtdruck der heterogenen Mischung gleich dem Dampfdruck der flüchtigen, reinen Komponente ist, wurde annähernd für Mischungen für Methylacetat und W. und für Ä. und W. bestätigt; es gilt jedoch nur in einzelnen Fällen.

Es wurden die Dampfdruckkurven der folgenden Stoffpaare experimentell untersucht: *Nitroglycerin* und *Aceton*, *Dimethylamin* und *Aceton*, *Alkohol* und *Methyläthylketon*, *Wasser* und *Methyläthylketon*, *Wasser* und *Methylaceton*, *Wasser* und *Äther*, *Wasser* und *Amylalkohol*. Aus den Gesamtdampfdruckkurven kann man die Partialdruckkurven durch eine einfache graphische Methode erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 154—55. [7/6.*].) SACKUR.

Charles G. Barkla, *Sekundäre Röntgenstrahlung.* Mit Hilfe der früher benutzten Methode (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 247; C. **1906**. I. 1137) wurde zunächst die Absorbierbarkeit der von verschiedenen Stoffen ausgehenden Sekundärstrahlen untersucht. Die von den Röntgenstrahlen getroffenen und daher Sekundärstrahlen aussendenden Stoffe lassen sich in 3 Klassen einteilen. Zur ersten gehören die Gase H_2, H_2S, Luft, CO_2 und SO_2; die von ihnen ausgehenden Sekundärstrahlen ähneln den Primärstrahlen fast völlig; geringe Differenzen zeigen sich bei Anwendung von C, Papier, Holz, S und Al, während die Metalle Ca, Fe, Cu, Zn, Sn, Pt und Pb Sekundärstrahlen aussenden, die ein viel geringeres Durchdringungsvermögen besitzen als die Primärstrahlen. Von Verbb. gehört NH_4HCO_3 zur zweiten, CaO, $CaCO_3$ und $CuSO_4$ zur dritten Klasse. Da Al eine gröſsere D. hat wie Ca,

so ist die D. nicht allein für Aussendung der Sekundärstrahlen maſsgebend, vielmehr scheint deren Charakter von den Eigenschaften der Atome abzuhängen. Besondere Verss. zeigten, daſs die Sekundärstrahlung aus völlig umgewandelten Primärstrahlen besteht. Mit dem elektrischen Leitvermögen, der magnetischen Permeabilität und der Temperatur des sekundären Strahles scheint sein Strahlungsvermögen nicht verknüpft zu sein. Die von einigen Forschern ausgesprochene Vermutung, daſs die Strahlen von solchen Metallen, die sie aussenden, auch leichter absorbiert würden als von anderen, konnte nicht bestätigt werden. Die Intensität der Primärstrahlen ist ohne Einfluſs auf das Durchdringungsvermögen der sekundären, dagegen ist diese von der Absorbierbarkeit der primären abhängig, und zwar um so mehr, je kleiner das At.-Gew. des sekundären Strahles ist. Die Absorbierbarkeit der sekundären Strahlen ist eine deutliche periodische Funktion des At.-Gew. der Strahlungsquelle, die sich ebenso wie bei den von β- u. γ-Strahlen (nach Mc Clelland) erzeugten Sekundärstrahlen dem periodischen System der Elemente einfügt.

Zur Erklärung der Tatsachen wird die Theorie aufgestellt, daſs in den schwereren Atomen die Elektronen fester aneinander geknüpft sind und daher durch eine auffallende Strahlung nicht so leicht in Mitschwingungen geraten können wie in den leichteren. Der Zusammenhang mit dem periodischen System steht im Einklang mit den Anschauungen J. J. Thomsons über die Verknüpfung der chemischen Eigenschaften mit der Verteilung der Elektronen im Atom. (Philos. Mag. [6] **11**. 812—28. Juni. [23/2.*] George Holts Physic. Lab. Liverpool.) Sackur.

Hans Rau, *Beobachtungen an Kanalstrahlen.* Treffen Kanalstrahlen auf Glas, so fluoresziert das Glas grün u. zeigt eine rotgelbe Lichthaut über der getroffenen Fläche, in deren Spektrum man die D-Linie erkennt. Vielleicht handelt es sich um einen Oxydationsvorgang, eine Chemilumineszenz. Doch zeigt sich der Vorgang auch in ganz O_2-freiem Stickstoff u. schwach in fast reinem He. In Wasserstoff hat W. Wien nach langem Durchgang der Entladung nur die grüne Fluoreszenz beobachtet. Bestrahlt man vorher mit Kathodenstrahlen, so zeigt sich unter der Einw. von Kanalstrahlen ebenfalls anfangs kein Na-Leuchten, weil die Kathodenstrahlen und die im Wasserstoff durch die Kanalstrahlen erzeugte Fluoreszenz die Glasoberfläche chemisch verändert haben. Vf. erklärt das Leuchten unter dem Einfluſs der Kanalstrahlen durch lokale starke Erhitzung.

Vf. versucht $\frac{e}{m}$ für He zu bestimmen. Er befreit das He von Wasserstoff, indem er das Gas in ein glühendes Pt-Röhrchen, das auſsen von einem Vakuum umgeben ist, preſst. Doch ergeben die Messungen unwahrscheinliche Resultate. — Ein Vers. mit Kanalstrahlen in einem starken Magnetfeld bestätigt die Ansicht von J. Stark, daſs die positiven Ionen die Träger des den Dopplerschen Effekt zeigenden Leuchtens sind. (Physikalische Ztschr. **7**. 421—23. 15/6. [Mai.] Braunschweig-Würzburg.) W. A. Roth-Greifswald.

V. J. Laine, *Ein Versuch, die Absorption der β-Strahlen des Radiums in den Elementen als Funktion von deren Konstanten abzuleiten.* Die Absorption der β-Strahlen in den Elementen ist eine Funktion der D. (d) und des Atomgewichtes (A). Auf Grund einiger einfacher Annahmen leitet Vf. ab, daſs der Absorptionskoeffizient α proportional $\sqrt[3]{Ad^2}$ ist. Vf. miſst die Absorption von β-Strahlen in gleich dicken Platten von Al, Fe, Zn, Cu, Sn, Ag, Pb, Au und Pt photographisch und findet eine sehr gute Konstanz von $\frac{\alpha}{\sqrt[3]{Ad^2}}$ (4,20—4,31). (Physikalische Ztschr. **7**. 419—21. 15/6. [März.] Björneborg [Finnland.].) W. A. Roth-Greifswald.

W. Nernst, *Über die Helligkeit glühender, schwarzer Körper und über ein einfaches Pyrometer.* Über die Lichtmenge (in Hefnerkerzen), die ein qmm eines schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen ausstrahlt, liegen bisher folgende Angaben vor: bei 1449° absol. 0,0042 Kerzen, bei 1597° absol. 0,012, bei 1707° absol. 0,064 Kerzen. Vf. benutzt ein optisch geeichtes WANNERsches Pyrometer (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 146; C. **1906**. I. 1726) zur Temperaturbest., und mißt die Strahlung eines mit Manganoxyd geschwärzten Cylinders, der sich in einem elektrischen Ofen befindet. Den F. des Au setzt Vf. = 1064 + 273°, die Strahlungskonstante = 14600. Die Strahlung des schwarzen Körpers wird durch Vergleich mit mehreren, für verschiedene Stromstärken sorgfältig photometrierten Glühstiften gemessen. Er findet bei tieferen Temperaturen Übereinstimmung mit obigen Werten, ferner 0,66 HK bei 2027° abs., 1,80 HK bei 2182°, 2,72 bei 2290°. Die WIEN-PLANCKsche Gleichung: $\log_{10}$ HK $= -\frac{A}{T} + B$, wo A und B Konstanten sind, gibt die Beobachtungen gut wieder ($A = 11230$, $B = 5{,}367$). Nach dieser Formel läßt sich die Temperatur aus der Best. der Lichtemission eines schwarzen Körpers (C, Os, Ta oder ein Glühstift) berechnen. Ein photometrierter Glühkörper ist ohne weiteres ein ziemlich genaues Pyrometer. Für höhere Temperaturen empfehlen sich besonders 1 Ampèrestifte aus NERNSTschen Lampen, die nach einiger Benutzung mit normaler Belastung bei Unterbelastung sehr konstant brennen. Bei Weißglut macht sich eine Temperaturschwankung von wenigen Graden bemerkbar. Beim F. des Pt emittiert 1 qmm eines schwarzen Körpers 0,634 HK, beim F. des Ir 12,1 (2348°). Die HEFNERsche Kerze wird praktisch wenig verwendet, sondern wird durch geeichte Lampen ersetzt. Ein schwarzer Körper von 1 qmm liefert bei 1819° eine Kerze und gibt ein weniger rotes Licht als die HEFNERsche Lampe. Ein Ersatz der HEFNERschen Lampe durch einen im elektrischen Ofen glühenden, schwarzen Körper (für Eichzwecke) u. Verwendung von kleinen elektrischen Lämpchen (Os-Lampen), die man mit einem Präzisionsvoltmeter einstellt, zu Meßzwecken würde praktisch sein und der HK als Lichteinheit noch mehr Geltung verschaffen. (Physikalische Ztschr. **7**. 380—83. 1/6. [25/3.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Gilbert Newton Lewis, *Über die Anwendbarkeit der Raoultschen Gesetze zur Molekulargewichtsbestimmung in Lösungsmittelgemischen und in einfachen Lösungsmitteln, deren Dampf dissociiert ist.* BECKMANN hat kürzlich Molekulargewichtsbestst. in konz. H_2SO_4 nach der Siedepunktsmethode ausgeführt. (Z. f. physik. Ch. **53**. 129; C. **1905**. II. 1076.) Es scheint fraglich, ob die einfachen RAOULTschen Gesetze für konz. H_2SO_4 anwendbar sind, da H_2SO_4-Dampf bekanntlich vollständig in Wasserdampf und SO_3 dissociiert ist. Ferner hat BECKMANN nicht reine H_2SO_4 benutzt, sondern bei konstanter Temperatur sd., die also einen Gehalt von 1,5% W. besitzt. Es muß daher erst der Nachweis geführt werden, ob die RAOULTschen Gesetze für Lösungsmittelgemische beim Zusatz eines dritten Stoffes gelten. Mit Hilfe einfacher thermodynamischer Betrachtungen beweist der Vf., daß für alle Gemische, die einen konstanten Kp. besitzen, die Dampfdruckerniedrigung und die Siedepunktserhöhung proportional der Konzentration des zugesetzten Stoffes sind, vorausgesetzt, daß es sich um verdünnte Lsgg. handelt, und die Dämpfe den Gasgesetzen gehorchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 766—70. Juni. [23/3.].)
SACKUR.

Rud. Wegscheider, *Vorlesungsversuch über Kobaltinitrite.* Zu einer konz., h. Lsg. von $NaNO_2$ fügt man eine kleine Menge $Co^{..}$-Lsg., säuert mit Eg. an, schüttelt einige Zeit u. kocht kurze Zeit auf. Man erhält eine gelbe bis rotgelbe Lsg. von Na-Co^{III}-Nitrit. Farbenwechsel deutet auf Verschwinden der $Co^{..}$-Ionen. 1. Bei Zusatz von K-Ionen tritt gelber Nd. auf. 2. NaOH gibt in der Kälte keine Fällung. Beim

Erhitzen fällt sofort braunes $Co(OH)_3$. Enthält die Lsg. Ni oder wurde nicht alles Co-Salz oxydiert, so gibt die Lsg. mit NaOH einen störenden Nd. Die NaOH-Lauge soll stark verd. sein. Man kann in suspendiertem K-Co^{III}-Nitrit $Co(OH)_3$ durch ein Stückchen Ätzkali erzeugen durch Erhitzen. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 441 bis 442. 16/6. [1/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Über die Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter Arbeitsleistung.* (Cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 762; C. **1906**. I. 174.) Die Arbeit, die ein komprimiertes Gas leisten kann, ist um so größer, je höher seine Temperatur ist. Es ist daher zweckmäßig, die Luft bei der Expansion nicht zu kalt zu halten. Das nunmehr verbesserte Verf. besteht in folgendem: Eine erste Ausdehnung kühlt die Luft bis auf —160° ab. Diese noch unter Druck stehende Luft verflüssigt ein zweites unter 40 Atm. Druck stehendes Vol. und erwärmt sich dadurch auf —140°. Dann wird sie vollständig expandiert u. zur Verflüssigung eines anderen Luftvol. benutzt etc. Dieses Verf. wird als „Compoundverflüssigung" bezeichnet. Man kann auf diesem Wege 0,85 l fl. Luft pro Pferdekraftstunde gewinnen, während das gewöhnliche Verf., das unter Atmosphärendruck arbeitet, nur 0,2 l liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1333—35. [11/6.*].) SACKUR.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Über die Leitfähigkeit von Luft, welche sich in Berührung mit sich oxydierenden Substanzen befindet.* (Cf. SCHENCK, MIHR u. BANTHIEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1506; C. **1906**. I. 1774.) Auf Anregung der Vff. haben ELSTER u. GEITEL schon früher untersucht, ob bei der langsamen Oxydation von Benzaldehyd, Triäthylphosphin u. Terpentinöl eine Ionisierung der Luft eintritt (Chemisch Weekblad **2**. 19; C. **1905**. I. 81). Sie fanden nur eine geringe Abnahme der Ionisierung, weil die Ionen der Luft durch die Fremdkörper unbeweglicher wurden, während Einbringen von Phosphor die Leitfähigkeit der Luft stark erhöht. — Es ist interessant, zu wissen, ob die Druckgrenze der Oxydation bei P und P_2O_3 die gleiche ist. Trocknet man den O_2 durch konz. H_2SO_4, so liegt die Druckgrenze der Oxydation von P bei 15° bei 538—585 mm Hg; benutzt man 50%ige S., so ist die Grenze 545—564, bei 75%iger 336—437, während die Grenze bei feuchtem Sauerstoff genau 600 mm ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2090—93. 16/6. [Mai.] Helder [Holland].) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Walter, *Das Spektrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes.* Die Luft, welche eine mit Radiotellur überzogene Metallplatte umgibt, sendet Licht aus, das zwar nicht, wie beim Ra, mit bloßem Auge beobachtet werden, aber bei langer Exposition photographisch nachgewiesen werden kann. Vf. exponiert 2 Monate lang in einem Quarzspektrographen. Die Radiotellurplatte befindet sich in trockenem Stickstoff. Dann wird bei wesentlich kürzerer Expositionsdauer derselbe Vers. mit ein wenig $RaBr_2$ gemacht. Die beobachteten Linien sind fast identisch und gehören, wie die Vergleichsphotogramme einer mit Stickstoff gefüllten GEISSLERschen Röhre zeigen, dem Stickstoff an. Das Spektrum des vom Ra erzeugten Stickstofflichtes stimmt mehr mit dem Spektrum des negativen, das vom Radiotellur erregten mehr mit dem Spektrum des positiven Lichts einer mit verd. Luft gefüllten GEISSLERschen Röhre überein. (Ann. der Physik [4] **20**. 327—32. 1/6. [Febr.] Hamburg. Staatslab.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. de K. Thompson, *Die freie Energie einiger Halogen- und Sauerstoffver-*

bindungen, berechnet aus Potentialmessungen. Während die Bildungswärmen der meisten Verbb. gut bekannt sind, ist das für die freie Bildungsenergie nicht der Fall. Dies liegt daran, daſs man erst neuerdings erkannt hat, daſs die freie Bildungsenergie unmittelbar ein Maſs für die Affinität der Elemente zueinander ist. Sie ist aus Potentialmessungen berechenbar; z. B. ist die freie Bildungsenergie des AgCl gegeben durch die EMK. der Kette Ag | Lsg. gesättigt mit AgCl | Pt bel. mit Cl_2. Der Vf. führt diese Berechnung aus, soweit die entsprechenden Messungen in der Literatur vorliegen, nämlich für die schwerlöslichen Halogensalze u. Oxyde der Metalle Hg, Ag, Cu, Tl, Pb und für einige gasförmigen Verbb. Bei der Berechnung wurden die Werte für die EMK. der Flüssigkeitsketten in Rechnung gezogen und die vorliegenden Beobachtungen kritisch gesichtet. Nach BODLÄNDER (Z. f. physik. Ch. **27**. 55; C. **98**. II. 848) kann man die freie Bildungsenergie auch angenähert aus der Löslichkeit berechnen. Die Resultate werden in folgender Tabelle wiedergegeben (in Kalorien):

Verb.	Freie Bildungswärme aus			Bildungswärme	
	Halogengas	Halogen fl. oder fest	Löslichkeit	Halogengas	Halogen fl. oder fest
AgCl . . .	25 600	25 900	26 800	28 900	26 700
AgBr . . .		23 000	23 900		23 400
AgJ . . .		15 900	[26 300]		14 200
CuCl . . .	27 800	28 100		33 800	31 600
CuBr . . .		23 700			25 000
CuJ . . .		16 600			16 600
TlCl . . .	43 200	43 500	43 700	48 300	46 100
TlBr . . .		39 600	39 700		41 300
TlJ . . .			29 700		30 200
Hg_2Cl_2 . . .	49 400	50 000	52 100	62 000	57 600
Hg_2Br_2 . . .		42 800	42 900		49 000
Hg_2J_2 . . .		26 800	[46 400]		28 800
$HgCl_2$ . . .		43 200	42 600	52 600	48 200
$HgBr_2$ . . .			37 300		40 500
HgJ_2 (rot) . .			24 100		25 200
$PbCl_2$ . . .	74 800	75 400	74 300	82 700	78 300
$PbBr_2$ . . .		64 700	62 300		69 500
PbJ_2 . . .		41 700	42 300		39 800

Ferner wurde gefunden:

Formel	Freie Bildungsenergie	Bildungswärme
Hg_2O	13 400	22 200
Ag_2O	3 310	59 00
H_2O, Gas	53 800	57 500
H_2O, fl.	55 500	67 600
HCl	22 300	22 200
HBr	11 950	8 400
NH_3	5 100 (45 200)	11 400

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die gefundenen Werte der freien Bildungsenergie stimmen mit den aus den Löslichkeiten berechneten gut überein, mit Ausnahme des AgJ u. Hg_2J_2, wahrscheinlich weil in den Lagg. dieser Salze komplexe Ionen bestehen. Bei den festen Halogensalzen nimmt die freie Bildungsenergie stets in der Reihe Cl—Br—J regelmäſsig ab. Bei den einander entsprechenden Halogen-

salzen des einwertigen Hg, Ag und Cu nimmt sie in dieser Reihenfolge langsam zu. Das wichtigste Ergebnis ist, daſs bei den festen Salzen das Verhältnis der freien Bildungsenergie zur gesamten Energieänderung nahezu 1 ist, mit der einzigen Ausnahme des AgJ. Dasselbe gilt für gasförmiges W. und HCl, für die anderen Gase jedoch nicht. Der niedrige Wert für NH_3 ist aus den Gleichgewichtsbestimmungen von HABER u. v. OORDT (Z. f. anorg. Ch. **44**. 341; C. **1905**. II. 1311), der höhere, eingeklammerte aus der EMK. einer N_2-Elektrode nach BAUR berechnet (Z. f. anorg. Ch. **39**. 305; C. **1902**. I. 693). Der erstere ist zuverlässiger, da eine N_2-Elektrode offenbar nicht reversibel ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 731—66. Juni. [März.] Rogers Lab. of Phys. Mass. Inst. of Technology.) SACKUR.

W. **Borodowski**, *Synthese der Schwefelverbindungen des Arsens; Schmelz- und Umwandlungskurven dieser Verbindungen.* Die bekannten Schwefelverbb. des As versuchte Vf. auf folgende Weise herzustellen: 1. durch Zusammenschmelzen der Komponenten, 2. durch Umkristallisieren der Schmelzen aus wss. Lagg. der Alkalihydrate, resp. Alkalicarbonate und 3. durch doppelten Umsatz des As_2O_3, resp. As_2O_5 mit H_2S, resp. CS_2. Das erste dieser Verff. liefert keine reinen Individuen. Das zweite eignet sich besonders zur Reindarstellung des Realgars, As_2S_2, und Dimorphins, As_4S_3. Es werden gleiche Gewichtsmengen von As_2S_2, resp. As_4S_3 und einer 10%ig. wss. Lsg. des K_2CO_3 in Glasröhrchen eingeschmolzen u. längere Zeit auf 150—300° erwärmt, bis sich eine homogene Lsg. gebildet hat. Beim Erkalten derselben setzen sich schwarze Kristalle des As_2S_2, resp. As_4S_3 ab. Auripigment, As_2S_3, läſst sich nur durch doppelten Umsatz darstellen. Es wird in langen, roten Kristallen erhalten, wenn man CS_2-Dämpfe auf As_2O_3 bei 220—260° langsam einwirken läſst. Bei Temperaturen unterhalb 170° resultieren gelbe Kristalle des Auripigments. Die Verb. As_2S_5 konnte auf analoge Weise nicht erhalten werden.

Zur Best. der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen der Gemische des As mit S hatte Vf. abgewogene Mengen des S mit As_2S_3, resp. des As_2S_3 mit As in Glasröhrchen eingeschmolzen u. in einem Kupferklotz von THIELE erwärmt. Hierbei beobachtete er folgende Temperaturen:

Mol.-% As . . .	0,00	0,21	1,70	2,38	5,80	7,79	10,70
Anfang	—	—	117,4°	116,6°	114,5°	113,5°	112,0°
Schmelztemperatur	119,0°	118°					
Ende	—	—	117,7°	116,9°	115,5°	114,5°	113,0°

Mol.-% As . . .	40,07	43,92	50,05	54,88	57,12	63,23	69,18	74,08	91,14
Anfang	—	279°	—	307°	305°	255,5°	261,5°	294°	466°
Schmelztemperatur	300°		308°						
Ende	—	293°	—	308,5°	308°	232°	268°	301°	476°
Umwandl.-Temp. .	170°	140°	267°	—	260°	—	—	—	—

Das auf Grund dieser Daten konstruierte Erstarrungsdiagramm zeigt, daſs nur As_2S_3 u. As_2S_2 distektische Punkte (FF.) aufweisen, dagegen das Dimorphin keine chemische Verb. darstellt. Weiter folgt aus demselben, daſs As_2S_2 in zwei Modifikationen auftritt, der bei niederen Temperaturen beständigen gelben (β), welche bei 170° in eine rote (α), F. 300° übergeht. Ebenso tritt auch As_2S_2 in zwei Modifikationen auf: der beständigeren roten (α), D_{19}. 3,506, welche bei 267° in eine schwarze (β), D_{19}. 3,254, F. 307°, Kp_{760}. 565°, übergeht. Das β-As_2S_2 bildet mit As eine diskontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Ebenso scheint auch As_2S_3 mit S Mischkristalle zu bilden, was aber einwandsfrei nicht festgestellt wurde. Die auſserordentlich zähen Schmelzen der Gemische mit einem Gehalt von 20—60 Gew.-% As wollten garnicht kristallisieren. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat. **14**. 159—80. 25/6. [15/4.] Dorpat. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

P. Pfeiffer u. **M. Tapuach**, *Chlorostibanate von Dichlorosalzen.* Die Vff. beschreiben zwei Chlorostibanate, deren Konstitution sie ebenso ermitteln konnten, wie PFEIFFER (Z. f. anorg. Ch. **36**. 349; C. **1903**. II. 865) früher bei dem von WEINLAND und FEIGE beschriebenen $[Cr(OH_2)_4Cl_2][SbCl_6]\cdot 6H_2O$. Es handelt sich um die folgenden Salze: *Transdichlordiäthylendiaminkobalthexachlorostibanat*, $[Co\,en_2Cl_2][SbCl_6]$ (en = Äthylendiamin), aus $SbCl_5$ in 10%ig., konz. HCl, mit Cl_2 gesättigt und Transdichloro-di-en-kobaltchlorid, in 25 ccm angesäuertem W. grünes, mikrokristallinisches Salz, swl. in W., gibt mit H_2S Sb_2S_5 u. eine grüne Lsg., aus der durch KJ $[Co\,en_2Cl_2]J$, durch HNO_3 $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$ in grünen Kristallen als Praseosalze (Transdichlor) entstehen. — *Cisdichlorodiäthylendiaminchromhexachlorostibanat*, $[Cr\,en_2Cl_2][SbCl_6]$, aus Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorid, konz. HCl u. $SbCl_5$, gel. in HCl, mikrokristallines, violettes Pulver. Die wss. Aufschlämmung gibt mit H_2S einen Nd. von Sb_2S_5 u. eine rotviolette Lsg., aus der durch KJ Cisdichlorojodid, $[Cr\,en_2Cl_2]J$, in violetten Kriställchen abgeschieden wird. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 437—40. 16/6. [8/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

W. Plato, *Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. I. Erstarrung reiner Salze und ihre thermischen Begleiterscheinungen.* Die Abkühlungskurven von Schmelzen reiner Salze haben je nach den äußeren Bedingungen verschiedene Form, und zwar kann man 2 grundsätzlich verschiedene Fälle entscheiden, je nachdem ob die Abkühlung, wie gewöhnlich, durch plötzliche Entziehung der ganzen Wärme, resp. eines großen Teiles derselben oder durch successive gleichmäßige Abnahme der Wärmezufuhr von dem Ofen her, in welchem das Salz vorher geschmolzen wurde, erfolgt. Bei der zweiten Methode, nach der Vf. verfährt, ist es möglich, die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme so herabzusetzen, daß die Abkühlung von der Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Umgebung unabhängig wird. Die Salze werden in einem Platintiegel in einem elektrischen Ofen erhitzt und die Temperatur der Schmelze durch ein darin eingesenktes Thermoelement gemessen. Nachdem die Salze geschmolzen sind, wird die Stromzufuhr zum Ofen verringert, indem ein um eine Trommel gespannter Widerstand durch Drehen der Trommel successive eingeschaltet wird. Die Drehung erfolgt durch einen Gasmotor, und durch Vorgelege kann man die Geschwindigkeit der Drehung und somit die der Abkühlung variieren.

Der Vergleich der Abkühlungskurven zeigt, daß sich die für die Masseneinheit notwendige Erstarrungszeit berechnen läßt als $t_1 = \sqrt{t_2/m}$, worin m die Substanzmenge bedeutet. Aus den Abkühlungsgeschwindigkeiten vor der Erstarrung g und nach der Erstarrung v läßt sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen c und danach das Verhältnis der Schmelzwärmen λ zweier Salze, deren Abkühlungskurven vorliegen, berechnen. Es verhalten sich: $\lambda_a : \lambda_b = c_a/t_a : c_b/t_b = v_a/m_a\,g_a : v_b/m_b\,g_b$. Ist also für ein Salz λ und c bekannt, so lassen sich durch Vergleich mit der Abkühlungskurve dieses Salzes aus den Abkühlungskurven anderer Salze deren Schmelzwärme und spezifischen Wärmen recht genau ermitteln.

Zur Kontrolle der Methode wurden diese Werte auch direkt kalorimetrisch gemessen. In ein mit Nitrobenzol gefülltes Kalorimeter werden die im elektrischen Ofen erhitzten Salze, nachdem sie konstante Temperatur erreicht haben, einfallen gelassen: KCl: F. 772,3°, c zwischen 807—935° 0,2671, für 20—726° 0,1840, λ 86,0. — NaCl: F. 804,3°, c zwischen 839—932° 0,2724, für 20—775° 0,2373, λ 123,5. — $SrCl_2$: F. 872,3, c zwischen 903—966° 0,2211, zwischen 20—775° 0,1500, λ 25,6. (Z. f. physik. Ch. **55**. 721—37. 26/6. Danzig. Anorgan. u. elektrochem. Lab. der techn. Hochschule.) BRILL.

Albert Moye, *Einiges Neuere über den Gips.* Wurden je 10 g feinst ge-

pulverten reinen Alabasters in Schichthöhen von etwa 1 cm einer allseitig gleichen, genau gemessenen Temperatur ausgesetzt, so daſs sie bis zu einem Maximum anstieg oder nach raschem Steigen sich längere Zeit zwischen engen Grenzen hielt, so zeigten sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung Beziehungen zwischen Hydratwasser und D. Die D. stieg zunächst von 2,32 für Alabaster, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, bis in die Nähe des Wertes 2,75, den VAN'T HOFF für das Halbhydrat, $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, angibt. Der Maximalwert in der Nähe dieses Punktes war 2,63; im weiteren fiel unerwarteterweise die D., sobald die Menge des Hydratwassers unter die des Halbhydrats (6,2) gesunken war, bis auf 2,44 bei 0,5% Hydratwasser und schnellte bei vollständiger Entwässerung sogleich auf 2,86 hinauf. Darüber hinaus war die Steigerung sehr langsam. — Aus diesem Verhalten geht zweifellos die B. eines Körpers hervor, dessen D. höchstens 2,44, vielleicht noch geringer ist. Nach seiner Bildungsweise kann dies nur der *„lösliche Anhydrid"* sein, wofür auch sein Verhalten beim Anmachen mit W. spricht. Eine Probe mit 0,3% Hydratwasser erhärtete mit W. sehr schnell, während eine 0,4% Hydratwasser enthaltende Probe in feuchter Luft die für den l. Anhydrid charakteristische Umwandlung in Halbhydrat zeigte, indem sie, langsam anziehend, in ca. ${}^1/_2$ Stunde erhärtete, 6,25% Hydratwasser (gegen 6,21 im Halbhydrat) und die D. 2,70 (gegen 2,75 des Halbhydrats) erreichte und dann unverändert blieb. (Chem.-Ztg. **30**. 544—45. 2/6. Berlin.) BLOCH.

Edm. Taponier, *Einwirkung der Alkalibromide auf Bariumcarbonat.* Im Anschluſs an die Arbeit von CANTONI u. GOGUÉLIA (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 13; C. **1905**. I. 425) hat Vf. mit Hilfe des von CANTONI konstruierten App. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 81; C. **1904**. I. 1103) die Einw. von KBr u. NaBr auf $BaCO_3$ in Ggw. von W. unter dem Einfluſs von Konzentration, Zeit u. Temperatur, sowie die Einw. von NH_4Br auf $BaCO_3$ in Ggw. von sd. W. studiert. Die Resultate, deren Wiedergabe hier nicht möglich ist, sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt und in einer Reihe von Kurven graphisch dargestellt worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 280—93. 5/4.) DÜSTERBEHN.

M. Scholtz und **R. Abegg**, *Über das Gleichgewicht bei den Reaktionen:* $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2SO_4$ *und* $BaCO_3 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2CO_3$. Beide Rkk. führen zu einem Gleichgewicht, das allerdings nur langsam erreicht wird. Der Verlauf der Umsetzung kann durch jodometrische Titration der über dem Nd. stehenden Lsg. verfolgt werden, falls man von bekannten Lsgg. ausgeht. Gieſst man zu einem K_2SO_4- und K_2CrO_4-Gemisch eine $BaCl_2$-Lsg., so stellt der ausfallende Nd. keinen Gleichgewichtszustand dar, sondern das sich schneller bildende $BaCrO_4$ setzt sich nachträglich zum Teil in $BaSO_4$ um. Das Gleichgewicht wurde schlieſslich unabhängig von der Reihenfolge, in der die Lsgg. gemischt wurden, nach stundenlangem Verweilen auf dem Wasserbade erreicht. Geht man von äquivalenten Lsgg. aus, so erhält man in der Gleichgewichtslsg. das Konzentrationsverhältnis $4{,}9\,SO_4 : 5{,}1\,CrO_4$. Geht man jedoch von stark voneinander abweichenden Lsgg. aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht; daraus folgt, daſs die beiden Bodenkörper nicht als 2 feste voneinander unabhängige Phasen, sondern als feste Lsgg. zu betrachten sind. Da das Verhältnis von $CrO_4 : SO_4$ in der Lsg. u. im Bodenkörper stets nahezu gleich ist, so scheint der NERNSTsche Verteilungssatz zwischen der festen und fl. Lsg. zu gelten. Ferner ergibt sich, daſs die Löslichkeitsprodd. von $BaSO_4$ und $BaCrO_4$ nahezu gleich sind. Diese Ähnlichkeit ist für die Salze $BaCO_3$ und $BaCrO_4$ wegen ihrer verschiedenen Konstitution nicht zu erwarten. Zur Prüfung wurde die Rk.: $BaCrO_4 + K_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + K_2CrO_4$ untersucht. In diesem Falle fällt das Carbonat schneller aus als das Chromat und

bildet sich langsam in das letztere um. Das Gleichgewicht wird nach 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad stets erreicht, und zwar ist in der Gleichgewichtslsg. das Verhältnis $CrO_4'' : CO_3''$ = 0,099. Auch hier treten feste Lsgg. auf, doch ist in der Lsg. stets verhältnismäfsig weniger Chromat vorhanden als im Nd. Demnach ist $BaCO_3$ löslicher als $BaCrO_4$. Wahrscheinlich bilden auch $BaSO_4$ u. $BaCO_3$ feste Lsgg. miteinander. (Z. f. Elektroch. **12**. 425—28. 22/6. [Juni.] Greifswald u. Breslau.) SACKUR.

Carl Forch u. **Paul Nordmeyer**, *Die spezifische Wärme des Chroms, Schwefels und Siliciums, sowie einiger Salze zwischen —188° und Zimmertemperatur.* Die Vff. lassen die zu untersuchenden Körper in fl. Luft fallen und bestimmen deren Verdampfung durch Wägung unter Berücksichtigung des „Ganges". Als Verdampfungswärme werden 50 gkal. eingesetzt; die Temperatur der fl. „Luft" wird mit einem Pentanthermometer gemessen. Die Vff. finden für $C_{-190 \text{ bis } +14°}$:

von Pb 0,0305 Sn 0,0530 Cr 0,0880 Si 0,0876 S 0,135.

Ferner werden $CuSO_4$, $FeSO_4$, K_2SO_4, $HgCl_2$, HgCl u. andere Salze untersucht. Je gröfser die spezifische Wärme der Salze ist, desto stärker ist die Abnahme mit sinkender Temperatur. Eine Konvergenz zum absoluten Nullpunkt findet nicht statt. Für alle Substanzen extrapolieren sich für —273° spezifische Wärmen von 0,03—0,08. Si zeigt bei tiefen u. mittleren Temperaturen den starken Abfall, den man bei B u. C in hohen Temperaturen gefunden hat. (Ann. der Physik [4] **20**. 423—28. 1/6. [20/2.] Darmstadt. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Sand, *Hydrolyse der Dichromate und Polymolybdate.* Es sollte das Gleichgewicht zahlenmäfsig bestimmt werden, das sich in angesäuerten Polymolybdatlsgg. zwischen Polymolybdationen, Normalmolybdationen (MoO_4'') und $H^{\cdot}$-Ionen einstellt. Die Gleichgewichtskonstante dieser Hydrolyse und der analogen Rk.:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4 + 2H^{\cdot}$$

läfst sich herleiten aus Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Dichromate (Polymolybdate) aus neutralen KJ-, KJO_3-Lsgg. J frei machen. Vf. schildert die theoretische Grundlage der Methode, die mit Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten nach I.: $\frac{[H^{\cdot}]^2[CrO_4'']^2}{[Cr_2O_7'']} = K$ verknüpft ist und mit der Gleichung II.: $\frac{dx}{dt} = k\,[H_t]^3 \cdot [J_t']^5[JO_3']_t$.

Die Differentialgleichung III.: $\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A-x)^4}{x^2}$ liefert (x = umgesetzte Menge $3Cr_2O_7$ nach Zeit t, A = Anfangskonzentration von Cr_2O_7, $k' = Kk$).

Durch Integration von III. erhält man IV.: $k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{3A} \cdot \frac{x^3}{(A-x)^3}$.

Die Richtigkeit des Ansatzes ergibt sich aus der Konstanz von k' über ein grofses Zeitgebiet nach Verss. von **Kaestle**. Als Mittelwert zweier Versuchsreihen wurde erhalten 0,00627, resp. 0,00340, was noch aufgeklärt werden soll. Aus k' läfst sich die Gleichgewichtskonstante der Dichromathydrolyse berechnen, wenn k den Zahlen von DUSHMAN (The Journ. of Physical Chem. **8**. 543; C. **1904**. II. 1489) entnommen wird. Bei der komplizierteren Hydrolyse der Polymolybdate ist die Anfangsgeschwindigkeit, mit der aus Polymolybdat + Jodid + Jodat J gebildet wird, proportional $[J']^5$ u. $[JO_3']$, während eine Änderung der Polymolybdatausgangskonzentration die Anfangsgeschwindigkeit wenig verschiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2038—41. 16/6. [28/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MEUSSER.

P. Pfeiffer und **W. Osann**, *Tetrarhodanatodipyridinchromsalze.* Im Anschluſs an frühere Arbeiten wird über die Rk. der Alkalichromrhodanide mit Pyridin (Py) berichtet (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1063; C. **1903**. I. 1074; Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4255; C. **1905**. I. 17). Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeiten ist hervorzuheben, daſs sämtliche Rhodanreste in direkter Bindung mit dem Cr-Atom stehen. Ferner ergab sich, daſs wie die meisten Metalle auch die Alkalimetalle in bestimmten Salzen die Fähigkeit haben, sich koordinativ mit Aminen zu vereinigen. K- oder Na-Chromrhodanid gaben beim Erhitzen mit Py rote Lagg., aus denen 2 rote Salze auskristallisieren, als Hauptprod. an der Luft verwitternde, fein kristallinische Salze. Ihre Konstitution entspricht nach ihrem Verhalten der Formel $[CrPy_2(SCN)_4]K$ und $[CrPy_2(SCN)_4]Na$. Sie sind also Tetrarhodanatodipyrinchromiate. Mit $FeCl_3$ geben sie keine Rhodanrk. Durch Cl erhält man Tetraquodipyridinchromchlorid, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3$; dadurch sind Beziehungen zwischen beide Reihen gegeben. Die Salze stehen gemäſs den Formeln in naher Beziehung zu den Tetrarhodanatodiamminsalzen, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]Me$ ($2NH_3$ statt $2Py$), beide sind rot, geben keine Rk. auf Rhodanionen, verhalten sich analog gegen Cl, beide geben auf gleichem Wege analoge Tetraquosalze. Der bei obiger Rk. als Nebenprod. entstehende Körper wird aus NH_4-Cr-Rhodanid mit Py in gröſserer Menge gewonnen, ist in W. swl., läſst sich aus Py umkristallisieren und gibt dann tiefrote Prismen von $Cr(SCN)_3 + SCNHPy + 3Py$, die bei 100° 1 Mol. Py verlieren u. ein Salz, an Zus. und Verhalten analog einem $[CrPy_2(SCN)_4]Me$, zurücklassen, so daſs diesem also die Formel $[CrPy_2(SCN)_4]HPy$ zukommt. In dem Py-reicheren Prod. nimmt Sand Doppelmoleküle von Py an (S. 219), analog wie Werner und Richter es für W.-Mol. annehmen. Da Alkalisalze, $[CrPy_2(SCN)_4]K(Na)$, beim Erwärmen mit Py 4 Mol. Py aufnehmen, erscheint es Pfeiffer, daſs diese Annahme wenig für sich hat. Er formuliert nach dem Vorgang Werners bei den anomalen NH_4-Salzen. Dort wird für das H-Atom in SS. die Fähigkeit angenommen, zwei und mehr Aminmol. nach dem Schema $XH<^{NH_3}_{NH_3}$ anzulagern. Das Salz $[CrPy_2(SCN)_4J \cdot HPy$ ist also das normale, und die Tetrapyridinverbindung ein anormales Salz, $[CrPy_2(SCN)_4]H<^{Py}_{Py}$. Analog ist auch die Formulierung für die komplexen K-Na-Salze auszuführen (siehe nebenstehende Formel). In diesen Salzen liegen die ersten Metalliake von K und Na vor. Für die Umwandlung des violetten Hexarhodanatosalzes kann auf Grund des vorliegenden Materials folgendes Schema aufgestellt werden:

$$[CrPy_2(SCN)_4]K<^{Py}_{Py}<^{Py}_{Py}$$

$$[Cr(SCN)_6]Me_3 \text{ violett} \rightarrow \begin{cases} [Cr^{a_2}_{(SCN)_4}]Me \text{ rot} \\ [Cr^{a_4}_{(SCN)_2}]SCN \text{ orange} \\ [Cr\,a_6](SCN)_3 \text{ gelb} \end{cases} \quad (a = \text{koordinativ einwertiges Mol.})$$

Andere Konstitutionsformeln scheinen nach den Zusammenhängen ausgeschlossen.

Experimenteller Teil. *Pyridiniumtetrarhodanatodipyridinchromiate*, $[CrPy_2(SCN)_4]HPy_2$ und $[CrPy_2(SCN)_4]HPy$, aus getrocknetem $[Cr(SCN)_6](NH_4)_3$ oder $[Cr(SCN)_6]K_3$ und Py, beim Erwärmen glänzende, tiefrote, prismatische, in Aceton u. Py ll. Kristalle. Das Dipyridiniumsalz verliert bei 100° 1 Mol. Py. Eine Aufschlämmung in W. gibt beim Einleiten von Cl_2 eine Lsg., in dieser entsteht durch NH_3 ein gelb- bis graugrüner Nd. von $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$ (als Hauptbestandteil). Durch Reinigung mit HCl und Py und konz. HCl erhält man daraus violettrotes

Tetraquodipyridinchromchlorid. — *Kaliumtetrarhodanatodipyridinchromiat*, $[CrPy_2(SCN)_4]K \cdot 2H_2O$. B. wie bei Dipyridiniumsalz. Nachdem das komplexe K-Salz verwittert ist, beseitigt man durch W. zunächst das KSCN u. zieht dann mit warmem W. aus. Die rote Lsg. gibt rote, wasserhaltige, in A. ll. Kriställchen. — *Pyridinadditionsprodukt an das Kaliumsalz*, $[CrPy_2(SCN)_4]KPy_4$. B. beim Umkristallisieren des vorigen aus Py, rote, durchsichtige, an der Luft verwitternde Kristalle. — *Natriumtetrarhodanatodipyridinchromiat*, $[CrPy_2(SCN)_4]Na \cdot 3H_2O$. B. ähnlich wie beim K-Salz. Kleine, rote Kriställchen, die beim Erhitzen auf 130° wasserfrei werden. — *Pyridinadditionsprodukt an das Na-Salz*, $[CrPy_2(SCN)_4]NaPy$, an der Luft verwitternde, in Py-Atmosphäre haltbare glänzende Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2115—25. 16/6. [30/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

F. Osmond u. **G. Cartaud**, *Kristallographie des Eisens*. Annales des Mines 17. 110—50; C. **1902**. I. 848 konstatierten die Vff., daſs alle drei Modifikationen des Eisens regulär sind, jetzt sind sie in der Lage, folgende Unterschiede in der kristallographischen Struktur angeben zu können. Parallel α^1 ist die Gleitung beim α-Eisen schwierig, bei β fehlend, bei γ leicht, daher verlaufen die Linien der Schlagfiguren bei γ gerade, bei β gekrümmt, bei α teils gekrümmt, teils gerade. Bei α ist a^1 Zwillingsebene, a^2 Verwachsungsebene, β bildet keine Zwillinge, bei γ ist a^1 Zwillings- und Verwachsungsebene, und zwar auch bei den nur hier nach dem Glühen sich wieder bildenden Zwillingen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1530—32. [25/6.*].) HAZARD.

J. Elster u. **H. Geitel**, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Thoriums*. Aus den Baden-Badener Sedimenten läſst sich Ra-haltiges Ba u. ein Prod. isolieren, das hinsichtlich seiner Radioaktivität qualitativ mit Thorverbb. übereinstimmt, aber weit stärker wirkt. Nach dem Vorgange von O. HAHN nennen die Vff. diese Substanz *Radiothor*. Chemisch ist über den Körper noch kaum etwas bekannt. Die Vff. bearbeiten gröſsere Mengen von Nauheimer und Kreuznacher Sedimenten. Die Radiothorpräparate werden elektroskopisch mit der stärksten bisher bekannten Th-Verb., dem Hydroxyd, verglichen und auf Potentialabnahme pro Volt u. Stunde umgerechnet, wobei darauf geachtet wird, daſs wirklich Sättigungsstrom bestand.

Aus 75 kg Nauheimer Thermalschlamm wird bei BUCHLER ca. 1 g stark selbstleuchtendes $RaBaBr_2$ abgeschieden. Die Aktivität der NH_3-Fällungen ist so gering, daſs eine weitere Bearbeitung nicht lohnt, doch kann Radiothoraktivität deutlich nachgewiesen werden. Aus 20 kg Kreuznacher Schlamm werden ca. 2 g eines stark phosphoreszierenden und auf den Cyanürschirm wirkenden $BaRaBr_2$ isoliert. Der mit KOH behandelte NH_3-Nd. zeigt die Aktivität von Ra + Aktinium + Radiothor. Durch Mitreiſsen mit $BaSO_4$ wird ein Präparat gewonnen, das doppelt so aktiv ist wie Thoriumhydroxyd. Nach dem Entfernen von Ba, Pb und Al, Fällen mit $BaSO_4$, NH_3 u. Oxalsäure werden 30 mg Ra-freies Oxalat gewonnen, das meist aus Aktinium besteht, während das Radiothor der Hauptsache nach am Fe in der Lsg. bleibt. Aus der Lsg. werden nach intensiver Reinigung 12 mg eines hochaktiven Ra-freien Oxydgemisches gewonnen, in dem U u. Th chemisch nicht nachweisbar sind. Die aktive Substanz muſs auch in den Kreuznacher Sedimenten mit Spuren edler Erden vergesellschaftet sein. Ausgereift ist das Präparat 32-mal so stark wie die gleiche Gewichtsmenge Thoriumhydroxyd. Die Kurve des Abfalles der induzierten Aktivität stimmt mit der des Th überein. Auch der beim Th beobachtete schwache Anstieg der induzierten Aktivität findet sich wieder.

Die Vff. bestimmen die Abklingung von Th und Radiothor X. Sie finden für Radiothor X die Abklingungskonstante $\lambda = 0{,}1845$, während RUTHERFORD für ThX 0,1728 angibt (Halbierungszeit nach den Vff. 3,6 Tage, nach RUTHERFORD

(ThX) 4,01, nach HAHN 4,6 Tage). Die Identität der Präparate ist also höchst wahrscheinlich. Das Radiothorhydroxyd ist leicht in Alkalicarbonaten l., man kann das Radiothor auf diese Weise also nicht aus Th-Präparaten extrahieren. Man kann es vom Th trennen, indem man es von $Fe(OH)_3$ mitreifsen läfst: CO_2-haltiges W. lassen die Vff. über metallischem Fe stehen und fügen es zu einer stark verd., möglichst neutralen Th-Lsg. Der langsam entstehende Nd. ist sehr stark aktiv. Nach dem Entfernen des Fe mit Oxalsäure resultiert ein Präparat, das 12-mal so aktiv ist als das Ausgangsmaterial. Andere Methoden sind mehr oder weniger erfolglos.

Die Vff. stellen die bisherigen Beobachtungen über das V. von Radiothor zusammen. Das Rohpetroleum von Ölheim bei Peine setzt einen Schlamm ab, dessen Aktivität ausschliefslich von Ggw. von Radiothor herrührt.

Die Vff. schliefsen, dafs die Aktivität des Th nur von der Anwesenheit von Radiothor herrührt. Dafs das Th die Muttersubstanz des Radiothors ist, ist bisher eine reine Hypothese. (Physikalische Ztschr. **7**. 445—52. 1/7. [Mai.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul L. Mercanton, *Über Explosionsgefahr beim Radium und die Undurchdringlichkeit des erhitzten Glases für die Radiumemanation.* In Anbetracht der bei alten Radiumröhren beobachteten Explosionen (PRECHT, Physikalische Ztschr. **7**. 33; C. **1906**. I. 644) öffnet Vf. ein altes Radiumrohr in einem eigens dazu konstruierten App., indem das Rohr an einer Stelle durch einen elektrisch geglühten Pt-Draht erweicht wird. Vf. beobachtet an der 3 Jahre verschlossen gewesenen Röhre absol. keinen Überdruck. Das austretende Gas zeigt keine He-Linie. — Durch weich erhitztes Glas diffundiert Ra-Emanation nicht hindurch. (Physikalische Ztschr. **7**. 372 bis 373. 1/6. [29/3.] München. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Bragg, *Über die α-Strahlen des Radiums.* Vf. greift auf einige Behauptungen von EWERS (Physikalische Ztschr. **7**. 148; C. **1906**. I. 1084) zurück u. stellt sie richtig. Ein Atom kann durch den heftigen Zusammenstofs mit einem anderen durch Verlust einer negativen Ladung positiv werden; das Umgekehrte ist nie beobachtet. Die α-Partikel können daher das radioaktive Präparat nur positiv geladen verlassen, und die Verss. von EWERS büfsen daher ihre Beweiskraft ein. (Physikalische Ztschr. **7**. 452—53. 1/7. [17/4.] Alelaide [Südaustralien]. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Einfluſs von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas (und auf gewöhnliches Knallgas).* Die Vff. haben früher (Chemisch Weekblad **2**. 41 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 899; C. **1905**. I. 501 u. 1078) bei Chlorknallgas keinen deutlichen Einfluſs von Ra-Strahlen beobachtet. Die Unsicherheit beruhte auf kleinen, durch ungenügende Rührung verursachten Temperaturdifferenzen. Das Gasgemisch kommt nur mit Glas und W. in Berührung. In dem neuen App. können zwei Ra-Präparate nebeneinander verwendet werden. Es zeigt sich eine deutliche u. momentane Wrkg. beim Einführen des Ra. (In 33 Stunden wurden durch zwei Präparate nebeneinander 1,13 ccm Chlorknallgas zur Verb. gebracht.) Im gewöhnlichen Knallgas zeigt sich nach 71 Stunden noch keine Einw. Wenn BERGEN-DAVIS und EDWARDTS (J. Soc. Chem. Ind. I. **24**. 266; C. **1905**. I. 1489) bei direktem Zusammenbringen von Knallgas und $RaBr_2$ eine starke Einw. konstatieren können, so liegt es daran, dafs dort die α-Strahlen wirksam sind, bei der Versuchsanordnung der Vff. aber nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2093 bis 2098. 16/6. [Mai.] Helder [Holland].) W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Ruer, *Über Bleioxychloride.* Vf. hat versucht, zu ermitteln, welche Verbb. durch Zusammenschmelzen von PbO u. $PbCl_2$ erhalten werden können. Zu

diesem Zwecke wurde das Schmelzdiagramm auf Grund von Abkühlungskurven nach der Methode von TAMMANN entworfen: In der älteren Literatur sind fünf verchiedene wasserfreie Verbb. beschrieben. Vf. konnte nur die Existenz dreier feststellen, nämlich $PbCl_2 \cdot PbO$, $PbCl_2 \cdot 2PbO$, $PbCl_2 \cdot 4PbO$. Dieses wurde neu aufgefunden. Für die Schmelzverss. bis 700° erwies sich Pt als geeignetes Gefäßmaterial, besonders, da es sich mit dem das PbO verunreinigenden Pb verband. Es konnte dann das Thermoelement, nachdem die Spuren Pb durch das Pt aufgenommen waren, ohne Schutzrohr in die Schmelze gesteckt werden. Im Pt-Gefäß konnten die Verss. nur von 0—88% PbO ausgedehnt werden. Das Pt-Gefäß war ein Tiegel mit halbkugeligem Boden u. steckte in einer Glasröhre, diese in einem Sandbande aus Eisen. Das Ganze war von einem Asbestmantel umgeben. Eine Messingkapsel mit Öffnung für eine Pt-Röhre, das Thermoelement u. ein Rohr zum Impfen deckte das Glasgefäß. Zu jedem Vers. wurden 150 g gewonnen. Die Best. des F. des Pb bei 835° geschah im glasierten Porzellangefäß. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° verfolgt. Am Schmelzdiagramm fällt der unregelmäßige Verlauf der eutektischen Linien auf. Die Temperaturen des Beginnes der eutektischen Kristallisationen differieren in einigen Fällen um 20°, wahrscheinlich zum Teil zufolge der Neigung der Substanz zur Unterkühlung, zum Teil zufolge der mäßigen Wärmeleitfähigkeit. Auffallend ist ferner, daß die Dauer der eutektischen Kristallisation keine lineare Abnahme bis 0 zeigt. Hierfür ist jedenfalls auch die Neigung zur Unterkühlung verantwortlich zu machen. Die Schmelzkurve besteht aus den Ästen AB, BC, CDE, EFG, GH. CDE und EFG haben ein Maximum bei D u. F. AB und BC schneiden sich in B, durch das die eutektische Linie IBK geht. BC u. CDE schneiden sich in C, wohin die eutektische Linie CS einmündet. CDE u. EFG schneiden sich in E, das ebenfalls eutektischer Punkt ist, EFG u. GH in dem eutektischen Punkt G.

$PbO \cdot PbCl_2$ entspricht dem Schnittpunkt C, zerfällt bei 524° in eine Schmelze von 36% PbO u. 64% $PbCl_2$ und eine neue Kristallart, $PbCl_2 \cdot 2PbO$, deren Zus. dem Punkte D entspricht. Dem Punkte C entspricht also ein nonvariantes Gleichgewicht. Bei einem Überschuß von $PbCl_2$ kann beim Sinken der Temperatur bei B 438° eine Periode konstanter Temperatur entsprechend der eutektischen Linie IBK beobachtet werden. Ein Haltepunkt ließ sich gerade noch beobachten in einer Schmelze von 40% PbO u. 60% $PbCl_2$. Aus den eutektischen Zeiten sind 43% PbO zu erwarten. Die Zus. des in der Natur vorkommenden *Matlockits*, $PbO \cdot PbCl_2$ entspricht 44,5% PbO. Das Vorhandensein von $PbCl_2$ bei Schmelzen mit 43% PbO ließ sich übrigens analytisch nachweisen. Die Verb. $PbO \cdot PbCl_2$ kristallisiert aus der Schmelze in dünnen Nadeln. Der eutektische Punkt B liegt bei ca. 19% PbO nahe der Stelle, an der VAUQUELIN die Verb. $3PbCl_2 \cdot PbO$ annimmt. Zwischen A u. B scheidet sich primär $PbCl_2$ aus. Die Farbe der erkalteten Schmelze bis 45% PbO ist gelblichbraun, als Pulver weiß mit einem graubraunen Stich.

$PbCl_2 \cdot 2PbO$ entspricht dem Maximum D 62% PbO (61,6 berechnet) 693°, kommt in der Natur als *Mendipit* vor, bildet lange Nadeln. Die Farben sind ähnlich wie bei den vorigen.

$PbCl_2 \cdot 4PbO$. Der thermischen Unters. des zwischen D u. E liegende Schmelzdiagrammes traten Schwierigkeiten entgegen, weil das Kristallisationsintervall sehr eng ist. Hier lieferte die Betrachtung der Dünnschliffe einen Einblick. Der Dünnschliff der Verb. $PbCl_2 \cdot 2PbO$ ist in der Durchsicht farblos. Die dem Maximum F entsprechende Verb. ist rein gelb u. ebenso die Mischkristalle zwischen ihr und der vorigen und zwischen ihr u. PbO. Dieses ist in den Schliffen tiefbraun. Das Maximum F liegt mit 76% (76,24 berechnet) bei 711°. Die entsprechende Verb. $PbCl_2 \cdot 4PbO$ bildet gelbe, blättrige Kristalle. Zwischen 68—78% PbO-Gehalt besteht ein Gebiet vollständiger Mischbarkeit der Verb. nach beiden Seiten hin. Über die

weiteren Beobachtungen an den Dünnschliffen vgl. das Original u. die dort wiedergegebenen Abbildungen. Weil die bestehenden Verbb. nur je 1 Mol. $PbCl_2$ enthalten, sind sie vielleicht als reine Valenzverbb. aufzufassen mit z. B. folgender Konstitution: Cl·Pb·O·Pb·Cl. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 365—83. 16/6. [2/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

B. E. Moore, *Spektroskopische Studie an Lösungen von Kupfer und Kobalt.* Verschieden konz. Lagg. von Kupfersalzen (Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat), sowie von Kobaltsalzen (Chlorid, Sulfat u. Nitrat) werden für ausgedehnte Spektralgebiete spektrophotometrisch untersucht. (Vgl. die Kurven und Tabellen des Originals.) Bei den Kupfersalzen, die ein gemeinsames Absorptionsband im Rot haben, bleibt die Absorption in diesem Gebiet für alle untersuchten Salze bei der Verdünnung praktisch identisch. Würde das Band nur von den Ionen herrühren, so müßte die Lsg. beim Verdünnen dunkler werden. Es erfolgt keine Änderung oder die entgegengesetzte, was darauf hindeutet, daß in dem Gebiet der Ionenabsorption auch molekulare Absorption stattfindet. Eine rasche Änderung der Absorption von $CuCl_2$ im blauen Gebiet könnte auf die Ggw. von $CuCl^+$ zurückzuführen sein. Die Kobaltlsgg. haben ein gemeinsames Absorptionsband mit dem Maximum bei 625 $\mu\mu$. Das $CoSO_4$ zeigt ein weiteres Absorptionsband im Rot mit unausgeprägtem Maximum und wachsende Durchsichtigkeit nach Rot. Die Absorption von $CoCl_2$ im Rot läßt nur ein kleines Durchgangsband im Orange offen. Es scheint, daß in wss. und Säurelsgg. von $CoCl_2$, vielleicht auch von $CuCl_2$ komplexe Anionen vorhanden sind. — Das OSTWALDsche Gesetz, wonach verd. Lagg., die ein gemeinsames gefärbtes Ion haben, gleiche Farbe zeigen, konnte durchweg verifiziert werden. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für Ionen konnte bestätigt werden, indem die durch Zusatz von Salzen und Säuren erfolgende Verminderung der Dissociation beobachtet wurde. Eine genaue Best. der Dissociationsgrade bei verschiedenen Konzentrationen aus der Absorption wäre nur bei größerer Verfeinerung der optischen Methoden durchführbar. Für das Vorhandensein von Hydraten in den Lagg. konnte kein Nachweis erbracht werden; zur endgültigen Entscheidung genügen aber die bisherigen spektrophotometrischen Resultate nicht. — Beim Wechsel des Lösungsmittels findet eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande statt. Das Verhalten von $CoCl_2$ und $CoSO_4$ beim Hinzufügen von konz. SS. läßt einen solchen Wechsel vermuten. (Z. f. physik. Ch. **55**. 641—82. 26/6. [Jan.] Nebraska. Univ. BRACE-Lab. f. Physik.) BRILL.

J. Aloy und **P. Frébault**, *Beitrag zur Kenntnis des Wismuts.* Leitet man $BiCl_3$-Dämpfe, wie sie durch Einw. von trocknem Cl auf 250° h. Bi erhalten werden, bei Dunkelrotglut über KCl, so bildet sich das Doppelsalz $BiCl_3 \cdot 2KCl$ in Form einer bernsteingelben, zerfließlichen Kristallmasse, die durch viel W. unter B. von Oxychlorid zers. wird. Aus der salzsauren Lsg. scheiden sich beim langsamen Verdunsten Oktaeder des kristallwasserhaltigen Doppelsalzes ab. In analoger Weise erhält man aus $BiBr_3$ und KBr das Doppelsalz $BiBr_3 \cdot 2KBr$, gelbe Kristalle, färbt sich in der Hitze dunkelgelb bis rotbraun und schm. bei 600° ohne Entw. von Dämpfen. W. zers. das Salz in KBr und Wismutoxybromid. In gleicher Weise vereinigen sich $BiCl_3$ und $BiBr_3$ mit den Na- und Li-Chloriden und -Bromiden. — Löst man $BiBr_3$ bis zur Sättigung in konz. HBr auf und kühlt die Lsg. auf —10° ab, so kristallisieren gelbe, schillernde, äußerst zerfließliche u. zersetzliche Nadeln der Zus. $BiBr_3 \cdot 2HBr \cdot 4H_2O$ aus, die an der Luft sogleich HBr verlieren. — Leitet man in sd., konz. Kali- oder Natronlauge Chlor ein und läßt gleichzeitig eine salpetersaure Wismutnitratlsg. in die Fl. eintropfen, so wird das Wismutoxyd im Augenblick seiner B. weiter oxydiert. Es entsteht ein granatroter, amorpher, in

W. unl. Körper, der mit der Zeit durch W. zers., durch HCl unter Entw. von Cl gel. wird u. an verd. HNO_3 sein gesamtes K, bezw. Na abgibt unter Zurücklassung von roter Wismutsäure. Die Zus. dieser wismutsauren Salze entspricht der Formel BiO_3K, bezw. BiO_3Na, jedoch liefert die Analyse stets einen geringeren Alkaligehalt. Ba gibt unter den gleichen Bedingungen eine gelbe, noch zersetzlichere Verb. von der Zus. $(BiO_3)_2Ba$. — Läfst man in sd. Kali- oder Natronlauge eine salpetersaure, überschüssiges H_2O_2 enthaltende Wismutnitratlsg. eintropfen, so erhält man lange, prismatische Nadeln, deren Farbe mit der Konzentration der Alkalilauge von Schokoladenbraun bis Dunkelgelb wechselt. Sämtliche Kristalle sind wasserfrei, unl. in W., l. in den Alkalien und werden durch HCl unter Entw. von Cl zers. Es dürfte sich um Abkömmlinge der Orthowismutsäure, H_3BiO_4, von der komplexen Zus. $BiO_4(BiO)_2K$, $BiO_4(BiO)_3 \cdot BiO_4(BiO)_2K$ etc. handeln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 396—400. 20/4.) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **R. Bünz**, *Über die Peroxyde des Wismuts.* III. Mitteilung. (Forts. vom Z. f. anorg. Ch. **48**. 294; C. **1906**. I. 904.) Die Oxydation von Wismutverbb. mittels Kaliumpersulfat in alkal. Suspension und das sogenannte wasserfreie Wismuttetroxyd. Nach DEICHLER (Z. f. anorg. Chem. **20**. 119; C. **99**. I. 1015) entsteht durch $K_2S_2O_8$ bei Ggw. von Alkali aus neutralen Bi-Salzen ein unhomogenes braunes Peroxyd, das bei Behandlung mit Eg. oder HNO_3 ein anscheinend homogenes Prod. von 3,31% O gibt, das wohl als Tetroxyd anzusprechen ist. Am günstigsten für dessen Darst. ist eine Lauge von D. 1,1—1,4 bei Siedehitze. Die Vff. prüften die Vers. nach und stellten fest, dafs das erhaltene Prod. (D. der Lauge 1,35) sich in h. HNO_3 nicht auflöst und von Alkali nicht frei zu waschen ist. Bei Anwendung von Laugen mit D. 1,25—1,30 erhält man braune, in h. HNO_3 ll. Prodd., mit Laugen von 1,35 Prodd., die mit h. HNO_3 scharlachrote, in HNO_3 swl. Peroxyde geben. Es gelang sogar, metallisches Bi bis zu diesen Prodd. zu oxydieren. Am geeignetsten war aber frisch bereitetes basisches Bi-Hydroxyd. Die mit k. W. bis zur schwach alkal. Rk. gewaschenen Präparate erwiesen sich bei mkr. Prüfung als unhomogen u. als frei von S-Verbb., verunreinigt mit Alkali u. mit einem Gehalt von 5,01% O und lieferten mit HNO_3 Körper vom Typus der sogenannten „Bi-Säure", aber nicht die eigentliche S. von 6,2% O. Die von DEICHLER beschriebene braune Mischung erhielten die Vff. mit Lauge von 1,15, konnten sie aber nicht von Alkali freiwaschen. Ein Bi-Tetroxyd mit 3,3% O liefs sich aber entgegen DEICHLERS Annahme nicht isolieren. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 432—36. 16/6. [4/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. kgl. Univ.) MEUSSER.

Gregory Paul Baxter, **Murray Arnold Hines** und **Harry Louis Frevert**, *Revision des Atomgewichts von Kadmium.* (II. Mitteilung.) In dieser Unters. sollte eine Bestätigung oder eine Berichtigung der früher durch Analyse von $CdCl_2$ erhaltenen Zahl für das At.-Gew. des Cd durch eine Analyse des $CdBr_2$ gegeben werden. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. **44**. 158; C. **1905**. I. 997.) Das Bromid wurde aus Cd hergestellt, das durch Elektrolyse des in der angezogenen Abhandlung beschriebenen $CdSO_4$ hergestellt war. Die verwendeten HBr und Br wurden durch einen umständlichen Reinigungsprozefs für die Umwandlung des Metalls in Bromid vorbereitet. Das Bromid wurde in N_2- und HBr-Gas geschmolzen und zuerst gegen gewogene Ag-Mengen titriert. Dann wurde das gefällte AgBr gesammelt und gewogen. Da das $CdBr_2$ immer durch geringe Mengen fester Stoffe verunreinigt war, mufste es von diesen durch Filtrieren seiner Lsg. befreit, und diese mufsten in Rechnung gezogen werden. Zum Sammeln des gefällten AgBr diente ein Goochtiegel, der zunächst mit dem Nd. bei 140° und dann 1 Stde. bei 200° getrocknet wurde. Da HCl und KBr mit P_2O_5 unter B. einer flüchtigen P-Halogenverb.

reagieren, die wieder bei Ggw. von W. auf $CdBr_2$ oder $CdCl_2$ unter B. einer wl. Phosphorverb. reagieren konnte, so wurden die Verss. mit $CdCl_2$ zunächst unter besonderen Vorsichtsmaßregeln wiederholt. Es wurde das Doppelsalz $CdCl_2 \cdot 2HCl \cdot 7H_2O$ dazu benutzt. Der so erhaltene Mittelwert für das At.-Gew. Cd ist fast identisch mit dem früheren 112,469 und mit dem älteren vom Bromid erhaltenen 112,467. Die Vff. kommen zu dem Schluß, daß das At.-Gew. des Cd dem Werte 112,47 sehr nahe kommt (Ag = 107,930). Zum Schluß werden die bisher ermittelten Werte des At.-Gew. nebeneinander gestellt, die allerdings zum großen Teil niedriger sind. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 415—31. 16/6. [14/4.]; Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 770—86. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) MEUSSER.

L. Vanino und **F. Hartl**, *Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen mittels ätherischer Öle.* Mit Terpentinöl und auch mit Pinen lassen sich kolloidale Goldlsgg. großer Beständigkeit herstellen, die je nach der Menge des Goldes verschieden gefärbt sind. 500 ccm W., 5 ccm Terpentinöl und 0,0181 Au geben in der Kälte schwache Blaufärbung, 0,00905 Au grünblaue, 0,00543 hellblaue Farbe. Bei 3 l W. erhält man rote, dunkelviolette, rotviolette Fll. Beim Kochen am Rückflußkühler tritt keine Abscheidung ein. PUKAL-Filter nimmt die Färbung weg. Mit Rosmarinöl erhält man ebenfalls kolloidale Lsgg., was bereits zur Herst. von „Aurum potabile" bekannt war. Die Vff. beobachteten ferner, daß schon mit Pottasche allein, nach ZSIGMONDY aber ohne Formaldehyd, oder statt dessen Pinen oder Terpentinöl oder elementarem P kolloidale Au-Lsgg. zu erhalten sind. Durch Impfen, Zusatz einiger Tropfen einer fertigen Kolloidlsgg. wird die B. der kolloidalen Lsgg. sehr unterstützt; es wird jedoch die Farbe meist dadurch beeinträchtigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1696—1700. 12/5. [17/4.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) MEUSSER.

Elizabeth Mary Rich und **Morris William Travers**, *Die Konstitution des Ammoniumamalgams.* Die Vff. haben die Gefrierpunkte einer Reihe von Präparaten von Ammoniumamalgam bestimmt, in denen die Konzentration (g NH_4 pro 100 g Hg) zwischen 0,0094 u. 0,507 variierte. Der Wert der Molekulardepression stimmt mit dem von TAMMANN für Lsgg. anderer Metalle in Hg überein und führt zu dem Schluß, daß Ammoniumamalgam eine wahre Lsg. von NH_4 in Hg ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 136. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 872—74. Mai. Bristol. Univ. College.) POSNER.

O. F. Hudson, *Die Mikrostruktur von Messing.* Vf. behandelt die Struktur der Kupfer-Zink-Legierungen mit mehr als 50% Cu in Anlehnung an eine Unters. SHEPHERDs (The Journ. of Physical Chem. **8**. 421; C. **1905**. I. 428). Im Diagramm unterscheidet Vf. Legierungen I. von 71—100% Cu, bei allen Temperaturen aus α bestehend, II. 64—71%, unter 400° nur aus α bestehend, u. bei höheren Temperaturen aus $\alpha + \beta$, III. Legierungen von 63—64%, bei allen Temperaturen $\alpha + \beta$, IV. 53,5—63% Cu, $\alpha + \beta$ bei niedrigeren Temperaturen und nur β bei höheren, V. 51—53,5%, nur β, VI. 40—51%, $\beta + \gamma$ bei niedrigen, nur β bei höheren. — Vf. beschreibt nun an Hand von Abbildungen die Strukturen. Z. B. wird I. bei langsamer Abkühlung homogen und zeigt die gewöhnlichen polygonalen Formen neben den reinen Metallen. In VI. tritt γ zuerst auf. Es ist weiß, außerordentlich spröde, dementsprechend verhalten sich Legierungen mit mehr als 49% Zn; vgl. die Figuren des Originals. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 503—5. 15/6. [15/2.*] Birmingham.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Latham Clarke und **R. Norris Shreve**, *Isohexan und ein neues Dodekan. Isohexan* kann nach der WURTZschen Methode aus Isobutyljodid, Äthyljodid und Na nur in unbefriedigender Weise gewonnen werden. Vf. beschreibt eine Methode, die sich zur Darst. größerer Mengen eignet. Aus Isopropylacetessigester wird durch 6-stdg. Kochen mit der dimolekularen Menge 10%ig. KOH *Methylisobutylketon*, $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$ (vgl. FRANKLAND und DUPPA, LIEBIGs Ann. **145**. 82, leicht mischbar mit A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, unl. in W.), dargestellt. Wird dieses mit Na in wasserhaltigem Ä. reduziert, so werden bei der Dest. des Rückstandes der äth. Lsg. zwei Fraktionen erhalten, von denen die eine bei 100—150°, die andere bei 240—245° übergeht. Die erstere ist Methylisobutylcarbinol, die andere Methylisobutylpinakon. *Methylisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3$ (fuselölartig riechendes Öl, Kp. 138—140°, l. in A., Ä., Aceton, unl. in W.), ist zuerst von KUWSCHINOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**. 205) aus Isovaleraldehyd und Zinkmethyl dargestellt worden. In *Isohexan* (*Äthylisobutyl*) kann es folgendermaßen übergeführt werden: 50 g des Carbinols werden in frisch destilliertem Amylalkohol (Kp. 115—125°) gel. und in einem 500 ccm-Rundkolben bei 0° mit HJ aus 88 g Jod gesättigt. Dann werden 150 g Eg. und einige Stücke Zink zugesetzt und 4 Tage lang stehen gelassen, eventuell unter Zusatz weiterer Mengen Zn, damit dieses stets im Überschuß vorhanden ist. Nun wird über freier Flamme der bei 60—95° sd. Anteil abdestilliert, der Rückstand mit HJ aus 44 g Jod und mehr Zn behandelt und nach 4 Tagen von neuem destilliert. Dieser Prozeß wird fünfmal wiederholt. Die konstant bei 62—64° übergehenden Anteile des Destillatgemisches müssen durch Schütteln mit konz. H_2SO_4 von Jod befreit und wieder destilliert werden. Ausbeute 24 g Isohexan = 57% der Theorie.

Das bei der Reduktion des Methylisobutylketons mit Na und W. als Nebenprod. entstehende *Methylisobutylpinakon*, $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)OHC(CH_3)OH \cdot CH_2CH(CH_3)_2$ (eigentümlich riechendes, dickfl. Öl, Kp. 245°, l. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W.), kann auf analoge Weise wie Methylisobutylcarbinol zum Isohexan zu *Dimethyldiisobutyläthan*, $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, reduziert werden. In ein Gemisch aus 10 g Amylalkohol (Kp. 116—118°), 40 g Eg. und 7 g Methylisobutylpinakon wird bei 0° HJ aus 44 g Jod eingeleitet und nach Zusatz von 15 g Zn 5 Tage lang stehen gelassen. Dann werden die bis 170° übergehenden Anteile abdestilliert. Der Rückstand wird mit dem sechsfachen Volumen W. versetzt und das sich ausscheidende Öl mit Lg. extrahiert. Schwach riechendes Öl, Kp. 208—210°, l. in Lg., wl. in A. Dieses Dodekan ist mit Ausnahme des Diisooktyls der erste bekannte nicht normale Grenzkohlenwasserstoff oberhalb des Dekans. Werden die bis 170° abdestillierten Anteile des Reaktionsgemisches mit dem vierfachen Volumen W. versetzt, so scheidet sich ein rötlich gefärbtes Öl aus, das getrocknet und wieder destilliert 2 Fraktionen gibt. Die erste, Kp. 120—135°, ist hauptsächlich Amylacetat, die zweite, Kp. 150—170°, enthält *Methylisobutylcarbinoljodid*, $(CH_3)_2CHCH_2CHJCH_3$. Farbloses Öl vom charakteristischen Geruch der Alkyljodide, Kp. 158—160° unter geringer Zers., l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. (Amer. Chem. J. **35**. 513—19. Juni. HARVARD-Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Arthur Michael, *Über das Verteilungsprinzip.* Zur Erklärung der Tatsache, daß die Umsetzungen einer organischen Verb. manchmal unter B. eines einzigen, manchmal unter B. mehrerer Derivate verlaufen, hat Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **60**.

341; C. 99. II. 1097) das *Verteilungsprinzip* aus der anorganischen auf die organische Chemie übertragen. Die Anwendung dieses Prinzips führt z. B. für die Anlagerung von HJ an Propen, $CH_3 \cdot CH : CH_2$, zu der Folgerung, daſs dabei als Hauptreaktionsprod. Isopropyljodid, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$, nebenbei jedoch etwas n-Propyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, entstehen müsse. Wie MICHAEL und LEIGHTON (J. f. pr. Chem. [2] 60. 446) gezeigt haben, steht diese theoretische Folgerung mit der experimentellen Beobachtung im Einklang. Eine Verschiebung im Bildungsverhältnis der Isomeren läſst sich auf dreierlei Weise erzielen: A) Durch Anwendung eines Addenden, dessen Teile polarisch von denen des HJ verschieden sind, z. B. ClJ; dieser Fall ist bereits früher (l. c.) experimentell untersucht worden. — B) Bei Anwendung desselben Addenden durch Erhöhung der Ungesättigtheit der in Frage kommenden C-Atome, z. B. durch Verwendung von Propin, $CH_3 \cdot C \vdots CH$, anstatt Propen, $CH_3 \cdot CH : CH_2$. Ein derartiger Fall ist vom Vf. jetzt experimentell untersucht worden (vgl. das folgende Ref.). — C) Durch Anwendung desselben Addenden, aber anstatt Propen eines durch Ersatz von H durch Alkyl daraus entstehenden Derivats. Für die Anlagerung von HJ an die drei KW-stoffe: I. Propen, $CH_3 \cdot CH : CH_2$, II. Propyläthylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, und III. Methyläthyläthylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, führen die theoretischen Anschauungen des Vfs. zu folgenden Folgerungen: Sowohl aus I. wie aus II. entsteht überwiegend Isojodid, die B. von normalem Jodid ist aber bei I. noch geringer als bei II. Aus III. muſs sich etwas mehr 2-Jodpentan als 3-Jodpentan bilden; die gebildeten Mengen der Isomeren müssen aber viel näher zusammenliegen als bei I. u. II. Auch diese Folgerungen konnte Vf. experimentell bestätigen (vgl. die beiden folgenden Reff.).

Die Prozesse der Substition und der Abspaltung können ebenfalls nach dem Verteilungsprinzip behandelt werden, wenn folgender Satz angewendet wird: D) Der Ersatz eines an C gebundenen H-Atoms durch ein Radikal veranlaſst eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrig bleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten H-Atom besitzt; handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der C-Atome zu solchen Atomen vermehrt, die zum C relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven H-Atom vermindert; die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des C zu sämtlichen Atomen im Molekül. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2138—43. 16/6. [2/6.] Tufts College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael, *Über den Verlauf der Addition von Wasser an Hexin-(2).* (1. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.*) Durch Behandlung von *Hexin-(2)*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, mit H_2SO_4 erhielt FAWORSKI (J. f. pr. Chem. [2] 37. 428) ein Hexanon, welches für *Methylbutylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gehalten wurde. In dieser Annahme muſste man dadurch noch bestärkt werden, daſs das Keton bei der Behandlung mit Disulfit völlig und verhältnismäſsig leicht in Lsg. ging, eine Eigenschaft, die nur solche Ketone besitzen, welche eine direkt an CO gebundene CH_3-Gruppe enthalten. Die auf das Verteilungsprinzip gegründeten theoretischen Vorstellungen des Vfs. führen nun aber zu der Forderung, daſs die Addition von H_2SO_4 an Hexin-(2) sowohl zur B. von Hexanon-(2), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wie von Hexanon-(3), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, führen müsse, wenngleich von ersterem Keton eine gröſsere Menge zu erwarten ist als von letzterem. Dem Vf. ist es nun gelungen, nachzuweisen, daſs das aus Hexin-(2) erhältliche Keton in der Tat ein Gemisch von ca. 56% *Hexanon-(2)* und ca. 44% *Hexanon-(3)* ist. Zum Zweck dieses Nachweises wurde die Tatsache benutzt, daſs Hexanon-(2) mit saurem Semicarbazidphosphat ein Semicarbazon bildet, Hexanon-(3) dagegen nicht. Die angewandte Semicarbazidlösung wurde durch Auf-

lösen von 5 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 2,5 g Phosphorsäure von 89% und 3,6 g Semicarbazidchlorhydrat und Verdünnen des Gemisches bis zum Gewicht von 30 g hergestellt. Mit dieser Lsg. läfst man das zu prüfende Gemisch der Ketone 2 Tage unter häufigem Umschütteln stehen.

Nachdem das aus Hexin-(2) erhaltene Keton als Gemisch erkannt war, konnte Vf. auch sein Verhalten gegenüber Disulfit klar stellen. Durch Untersuchung von reinem Hexanon-(3) ergab sich, dafs dieses Keton in reinem Zustande allerdings beim Schütteln mit Disulfit nur schwierig und unvollkommen in Lsg. geht, jedoch im Gemisch mit Hexanon-(2) ziemlich leicht aufgelöst werden kann.

Zur Darst. von *Hexanon-(3)* empfiehlt Vf. folgendes Verf. Man erwärmt 48 g C_2H_5J, 22 g granuliertes Zn, 15 g trocknem Ä. und einige Tropfen Zinkäthyl in einer CO_2-Atmosphäre, bis das Jodid in Zinkäthyljodid verwandelt ist. Zu der stark gekühlten Lsg. tropft man 25,6 g Propionylchlorid, gießt auf Eis und äthert aus. Die äth. Lsg. wird mit Sodalsg. extrahiert u. dann verdunstet. Das Hexanon-(3) hat den Kp_{765}. 123—123,5° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2143—48. 16/6. [2/6.] Tufts Col.) PRAGER.

Arthur Michael u. **Robert N. Hartman**, *Zur Konstitution des aus Mannit-Hexen dargestellten Hexylalkohols.* (2. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinsips.*) Der aus Mannit-Hexen durch Addition von W. mittels H_2SO_4 gewonnene *Hexylalkohol* wurde von ERLENMEYER und WANKLYN (LIEBIGs Ann. **135**. 141) und von HECHT (LIEBIGs Ann. **162**. 151) untersucht und als *Hexanol-(2)*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, angesehen. Die theoretischen Anschauungen des Vfs. führen nun zu der Forderung, dafs bei der genannten Rk. ein Gemisch von Hexanol-(2) und Hexanol-(3), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, entstehen müsse, in welchem ersteres in gröfserer Menge vorhanden sein mufs. Bei der Neubearbeitung der Rk. wurde das erhaltene Hexanol durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ in das Keton verwandelt und dieses nach der Semicarbazidmethode (vgl. vorstehendes Ref.) untersucht. Dabei ergab sich, dafs es aus ca. 77 Tln. Hexanon-(2) und 23 Tln. Hexanon-(3) bestand, dafs also das Hexanol ein Gemisch von etwa 77 Tln. *Hexanol-(2)* und 23 Tln. *Hexanol-(3)* war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2149—52. 16/6. [2/6.] TUFTS College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael und **Harold J. Turner**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Hexan.* (3. Mitteilung: *Zur Kenntnis des Verteilungsprinsips.*) Nach den theoretischen Anschauungen von MICHAEL müssen bei der Halogenierung von *Hexan* 2-, 3- und 1-Monohalogenhexan entstehen, und zwar müssen die Bildungsmengen dieser Isomeren in der genannten Reihenfolge abnehmen, das prozentuale Entstehungsverhältnis zwischen 2- u. 3-Derivat mufs aber bedeutend näher aneinander liegen, als dasjenige zwischen diesen u. dem 1-Derivat. SCHORLEMER (LIEBIGs Ann. **188**. 250) hat bei der Bromierung von Hexan nur die B. von 2-Bromhexan beobachtet, aber MICHAEL und GARNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4036; C. **1902**. I. 176) haben gezeigt, dafs neben wenig 1-Bromhexan 2- und 3-Bromhexan, und zwar im Verhältnis 4 : 1 gebildet werden. Für die Chlorierung des Hexans ergibt sich theoretisch die Forderung, dafs die Mengenverhältnisse der gebildeten Isomeren weniger divergieren müssen, als bei den Bromhexanen. Dafs tatsächlich 1-Chlorhexan in bedeutend gröfserem Verhältnis als 1-Bromhexan entsteht, geht aus den Unterss. von SCHORLEMER (LIEBIGs Ann. **166**. 272; **199**. 141), sowie von MICHAEL und GARNER (l. c.) hervor; dem Verteilungsprinsip gemäfs mufs aber die von SCHORLEMER als *2-Chlorhexan* angesprochene Fl. aus einem Gemisch von *2-* und *3-Chlorhexan* bestanden haben. In der vorliegenden Abhandlung zeigen die Vff., dafs dies tatsächlich der Fall ist. Sie führten das Gemisch der Chlorhexane mittels

K-Acetat + Eg. in Hexylacetate über, gewannen durch Verseifung ein Gemisch der Hexylalkohole und daraus durch Oxydation ein Ketongemisch, in welchem nach der Semicarbazidmethode Hexanon-(2) und Hexanon-(3) nachgewiesen werden konnte.

In quantitativer Beziehung ergab die Unters. mit ziemlicher Sicherheit, daſs mehr als 10% des Chlorierungsprod. aus 1-Chlorhexan besteht u. daſs etwas mehr 2- als 3-Chlorhexan gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2153—56. 16/6. [2/6.] Tufts College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael u. **Virgil L. Leighton**, *Über die Addition von unterchloriger Säure an Isobuten.* (IV. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.*) Während die Addition von *unterchloriger Säure* an Alkene der Formel $R \cdot CH : CH_2$ allgemein fast ausschlieſslich zur B. von Chlorhydrinen der Konstitution $R \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ führt, soll das *Isobuten*, $(CH_3)_2C : CH_2$, nach den vorliegenden Literaturangaben (Butlerow, Liebigs Ann. **144**. 25; Henry, Bull. Soc. Chim. Paris **26**. 24) mit unterchloriger S. die Verb. $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ liefern. Eine Neubearbeitung des Gegenstandes seitens der Vff. hat aber ergeben, daſs diese Literaturangaben auf Irrtum beruhen; die Addition von unterchloriger S. an Isobuten verläuft fast vollständig unter B. von $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$; die eingangs erwähnte Regelmäſsigkeit erleidet also beim Isobutylen keine Ausnahme. Die Vff. erklären den Vorgang der B. von $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ in folgender Weise. Da die unterchlorige S. in wss. Lsg. zur Rk. gelangt, so kann sie wegen der elektrolytischen Spaltung in H und OCl zunächst nur in Form dieser Spaltteile angelagert werden, und da diese Teile polarisch weit auseinander liegen, so muſs die erste Phase der Rk. fast ausschlieſslich auf folgende Weise verlaufen:

$$C_nH_{2n-1} \cdot CH : CH_2 + HOCl = C_nH_{2n-1} \cdot CH(OCl) \cdot CH_2 \cdot H,$$

der so entstehende Ester der unterchlorigen S. lagert sich im Entstehungsmomente um:

$$C_nH_{2n-1} \cdot CH(OCl) \cdot CH_2 \cdot H \longrightarrow C_nH_{2n-1} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl.$$

Zur Feststellung der Struktur des *Isobutenchlorhydrins* reduzierten es die Vff. mit Natriumamalgam unter Zusatz von HCl. Sie beobachteten dabei die B. von Isobutylalkohol; allein dieses Resultat, welches Butlerow dazu verleitete, dem Isobutenchlorhydrin die Formel $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ zuzuschreiben, ist deshalb nicht beweiskräftig, weil Isobutylalkohol auch durch Reduktion des intermediär leicht entstehenden Isobutenoxyds entstanden sein kann. Die Angabe von Henry, daſs Isobutenchlorhydrin mit Salpetersäure *α-Chlorbuttersäure* liefere, haben die Vff. nicht bestätigt gefunden. Den Beweis für die Konstitution $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ erbringen die Vff. durch Dehydratation des Isobutenchlorhydrins: die Einw. von P_2O_5 führt zu Chlorisobuten, C_4H_7Cl; ein Chlorisobuten kann aber aus $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ durch Dehydratation nicht entstehen. Das aus Isobutenchlorhydrin entstehende Chlorisobuten ist ein Gemisch von *1-Chlorisobuten*, $(CH_3)_2C : CHCl$, und (höchstens 25%) *3-Chlorisobuten*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Seine Zus. wurde durch Erhitzen mit alkoh. Kali ermittelt; von diesem wird nur das 3-, nicht das 1-Chlorisobuten leicht angegriffen.

Isobutenchlorhydrin, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$, bildet ein im W. etwas l. Öl, Kp. 128° (korr.), D^{20} 1,0663; von W. und von sd. 60%ig. Essigsäure wird es nur wenig angegriffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2157—63. 16/6. [2/6.] Tufts College. Mass. U. S. A.) PRAGER.

M. Konowalow, K. Miller u. **Timtschenko**, *Synthese von Alkoholen mittels magnesiumorganischer Verbindungen* (nach Grignard). III. Mitteilung. (Vgl. Journ.

russ. phys.-chem. Ges. **36**. 228; C. **1904**. I. 1496.) Vff. hatten nach der GRIGNARDschen Methode das *Methyläthylamylcarbinol*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C—C(OH)(CH_3)(C_5H_{11})$, durch Einw. von tertiärem Amylbromid, $(CH_3)_2(C_2H_5)CBr_2$, in äth. Mg-Lsg. auf Methyläthylketon dargestellt. Kp. 165—166°; D_0^{21}. 0,8323; n_D^{21} = 1,43407.

Aufserdem weisen sie auf Anomalien in dem Verlaufe der GRIGNARDschen Alkoholsynthese hin, welche darin bestehen, dafs neben den normalen Prodd. auch Alkohole entstehen, die den angewandten Ketonen entsprechen. So wurde bei Einw. von $MgJC_5H_{11}$ auf Fenchon — *Fenchylalkohol* und bei Einw. des tertiären Butyl-, resp. Amylbromids auf Benzophenon — *Benshydrol*, Ausbeute 38,5%, erhalten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 447—48. 3/7. [10/2.] Kiew. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XIV. Über die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen (2. Mitteilung).* (Forts. von Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1119; C. **1906**. I. 737.) Die Versa. wurden mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration (D. 1,4; 1,38; 1,075) und unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Zeit und der Temperatur vorgenommen. Dabei änderte sich die Menge der einzelnen Reaktionsprodd. oft bedeutend. Der nicht in Rk. getretene Anteil des KW-stoffs kann im Wasserdampfstrom oder durch Dest. mittels eines Dephlegmators abgetrennt werden. Bei kürzerer Erhitzungsdauer entstehen Mononitro-, bei längerer Dinitroprodd. Die primären und sekundären Mononitroverbb. scheidet man von den tertiären nach der gewöhnlichen Methode mittels wss.-alkoh. Kalis. Von den Reaktionsprodd. sind die folgenden näher untersucht worden:

Tertiäres Nitrodiisobutyl, $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; farblose Fl. von angenehmem Geruch. Kp_{12}. 113°; Kp_{750}. 200—201° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1853; C. **95**. II. 760 u. a.). D^0_0. 0,9396; D^{20}_0. 0,9205; n_D^{15} = 1,43055. Kristallisiert in einem Gemisch von fester CO_2 + Ä.; F. —18 bis —19°. Die Lsg. der Verb. in Bzl. reagiert mit Na unter B. eines charakteristischen, natriumhaltigen Prod. — Durch Sn + HCl wird das Nitrodiisobutyl zum entsprechenden *Amin*, $C_8H_{17}NH_2$, reduziert; Kp. 144° (?); D^0_0. 0,7803; $n_D^{24,5}$ = 1,41655; wl. in W. Das Chlorhydrat bildet Nadeln vom F. 157—160°; l. in Bzl. und Ä. — $(C_8H_{17}NH_2HCl)_2PtCl_4$; orangefarbene Täfelchen. — Das Sulfat hat den F. 235°.

Primäres Nitrodiisobutyl, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2NO_2)CH_3$; läfst sich von Spuren der sekundären Verb. mittels konz. HNO_3 trennen; Kp_{20}. 100—105°.

Sekundäres Nitrodiisobutyl, $(CH_3)_2CHCH(NO_2)CH_2CH(CH_3)_2$, wird beim Erhitzen des KW-stoffs auf 120—125° (in zugeschmolzenen Röhren) mit Salpetersäure der D. 1,075 neben geringen Mengen des primären Nitroderivats erhalten. — Bei der Einw. von Brom erhält man das *Bromnitrodiisobutyl*, $(CH_3)_2CHCBr(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; D^0_0. 1,3211; D^{20}_0. 1,3033; n_D^{20} = 1,4785; unl. in Alkalien.

Tertiäres Dinitrodiisobutyl, $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$, wird stets neben Mononitroprodd. bei längerer Einw. von verd. Salpetersäure (D. 1,075) auf Diisobutyl gewonnen. Kristalle vom F. 124—125° (aus Bzl.); wl. in PAe., Ä., ll. in Bzl., A., h. Eg. In wss. Alkalien unl. Kann durch Zinkstaub und Eg. zum *ditertiären Diisobutylamin*, $(CH_3)_2CNH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CNH_2\cdot(CH_3)_2$, reduziert werden; Kp_{755}. 186°; D^0_0. 0,8580; $n_D^{14,5}$ = 1,45062. Erstarrt bei 0°. Riecht nach faulenden Blättern. Dargestellt wurden: das Chlorhydrat, F. 300°; das Bromhydrat, F. 300°; das Sulfat, F. >300°; das Nitrat, F. 226°; das Pikrat, F. 293°; das Oxalat, F. 269 bis 270°; sämtlich unter Zers. schm. — $C_8H_{16}(NH_2)_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, orangefarbene Prismen. — Die *Dibenzoylverb.* des *Diisobutylendiamins*, $C_8H_{16}(NHCOC_6H_5)_2$, nach

BAUMANN-SCHOTTEN dargestellt, bildet haarförmige Kriställchen vom F. 215°; ll. in A., l. in Bzl.

Nitrierung des *Isobutylisoamyls*. Der KW-stoff wurde nach WÜRTZ durch Einw. von Na auf ein Gemisch von Isobutylchlorid und Isoamylbromid dargestellt; Ausbeute: 46% der Theorie; Kp_{747}. 134—135°; D^0_0. 0,7265; D^{16}_0. 0,7144; n_D^{16} = 1,40270. Man nitriert am besten mit Salpetersäure von der D. 1,075 bei 120°. Das Reaktionsgemisch enthält etwa 60% tertiäre Mono- und Dinitroverbb. und 40% primäre u. sekundäre Nitroverbb. — *Tertiäres Nitroisobutylisoamyl*, $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$; Kp_{25}. 113—115°; D^0_0. 0,9281; D^{18}_0. 0,9150; n_D^{18} = 1,43256. — *Amin*, $(CH_3)_2CNH_2(CH_2)_2CH(CH_3)_2$; aus der Nitroverb. durch Reduktion mittels Sn + HCl in theoretischer Ausbeute zu erhalten; Kp_{754}. 163,5—166,5°; D^0_0. 0,7860; D^{20}_0. 0,7533; n_D^{20} = 1,42455. Dargestellt wurde das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Pikrat u. Chloroplatinat der Base. $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2PtCl_4$, große, goldgelbe Blättchen.

Tertiäres Dinitrobutylisoamyl, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot (CH_2)_2 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. Um bessere Ausbeuten an diesem Prod. zu erzielen, nimmt man eine etwas stärkere Salpetersäure (D. 1,110), erhitzt etwa 10—11 Stdn. bei 120°, destilliert im Wasserdampfstrom die Mononitroverb. und den nicht in Rk. getretenen KW-stoff und unterwirft beide derselben Behandlung, wie vorhin gezeigt. Diese Operation wiederholt man etwa 7 mal und erhält hierbei 16 g des Dinitroprod. aus 176 g Isobutylisoamyl. Flache Nadeln vom F. 74—74,5°; wl. in Ä., ll. in A., Bzl. — Destilliert man die Verb. unter gewöhnlichem Druck, so tritt Zers. ein. — Durch Zinkstaub und Eg. ist das Dinitroprod. zu *Diamin*, $(CH_3)_2CNH_2(CH_2)_2CNH_2(CH_3)_2$, reduzierbar; Kp_{749}. 204—206°; D^0_0. 0,8554; $n_D^{24,5}$ = 1,44812; erstarrt bei —15°. — Das Chlorhydrat kristallisiert in Nadeln; ll. in A. und W., unl. in Ä. — Das *Dibenzoylderivat des Diamins*, $C_9H_{18}(NH \cdot COC_6H_5)_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN aus dem Diamin dargestellt, bildet lange Täfelchen vom F. 159—160°; wl. in Ä., Bzl., ll. in Äthyl- und Methylalkohol. — Die Prodd. der Dest. des Diaminchlorhydrats werden vom Vf. untersucht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 109—23. 30/5. 1906. [10/11. 1905.] Kiew. Lab. d. Polytechn.) LUTZ.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XV. Über die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen.* (3. Mitteilung.) (Vergl. vorst. Ref.) Zu den nachfolgend beschriebenen Verss. benutzte der Vf. das *Diisoamyl*, welches nach WÜRTZ durch Einw. von Na auf Isoamylbromid dargestellt wurde. Zahlreiche Verss. zeigten den Einfluß der Konzentration der S. u. den der Erhitzungsdauer auf die Art u. Größe der Ausbeute an Nitroprodd. Mit einer S. der D. 1,38 vollzieht sich die Rk. nur beim Erhitzen; Hg wirkt nicht beschleunigend; ein bedeutender Teil des reagierenden KW-stoffes geht nicht in Nitroprodd. über. Beim Kochen mit HNO_3 der D. 1,2 erfolgt die Rk. langsamer, aber erfolgreicher. Noch langsamer wirkt die S. der D. 1,1—1,075 ein. — Je stärker die S. ist, desto bemerkbarer werden die Oxydationsrkk. (Aldehyd-, Säurebildung etc.), desto größer ist die Ausbeute an Di- u. Polynitroverbb. — Ein KW-stoff, der bereits mit HNO_3 bearbeitet worden ist, reagiert, nach der Abtrennung der entstandenen Nitroprodd., mit neuer HNO_3 leichter als ein frisch bereiteter KW-stoff; und eine bereits zu Nitrierungszwecken gebrauchte HNO_3 reagiert mit neuen Mengen des KW-stoffes schneller, als eine frische HNO_3.

Auch in offenen Gefäßen unternahm der Vf. zahlreiche Nitrierungsverss. mit dem folgenden allgemeinen Resultat: Je stärker die S. ist, desto geringer ist die Menge der resultierenden tertiären Nitroverbindungen, und desto größer die M. der sekundären u. primären, besonders der letzteren. Auch Wismutnitrat konnte mit Erfolg zu Nitrierungszwecken verwendet werden.

Ferner stellte der Vf. zahlreiche Nitrierungsverss. in zugeschmolzenen Röhren an. Die Temperatur betrug meistens 110—125°; die S. hatte eine D. 1,1 oder 1,075: die Erhitzungsdauer war recht verschieden. Als Beispiele führt der Vf. zwei in Tabellen geordnete Reihen von Verss. an. Die erste hatte den Zweck, die günstigsten Bedingungen für die B. einer größtmöglichen Menge von Mononitroverbb., die zweite — diejenigen für die B. von Dinitroverbb. zu finden. — Auch mit $Al(NO_3)_3$ wurden Nitrierungsverss. in zugeschmolzenen Röhren mit günstigem Resultat angestellt. — Erhalten u. isoliert wurden die folgenden Prodd.: *Primäres Nitrodiisoamyl*, $(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH(CH_3)CH_2NO_2$, wird manchmal fast ohne Beimengung von sekundärem Nitroprod. erhalten bei Verwendung von konz. HNO_3. Kp_{17}. 125—127°; Kp_{744}. 235—237° (Zers.); D^0_0. 0,9418; D^{21}_0. 0,9246; $n_D^{21} = 1{,}4426$. Bei der Reduktion mit Sn + HCl erhält man ein noch nicht genauer untersuchtes Amin und einen Aldehyd. — Der *Aldehyd*, $(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH(CH_3)CHO$, entsteht beim Nitrieren von Diisoamyl mit starker HNO_3, bei der Reduktion der entsprechenden primären Nitroverb. mit Sn + HCl, aus dem Salz der primären Nitroverb. mittels einer Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl. Der Aldehyd, welcher leicht durch die $NaHSO_3$-Doppelverb. zu reinigen ist, hat Kp_{744}. 184,5—185°; D^0_0. 0,8356; D^{20}_0. = 0,8204.

Sekundäres Nitrodiisoamyl, $(CH_3)_2CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, entsteht vorzugsweise beim Nitrieren von Diisoamyl mit verd. HNO_3 (D. 1,075) bei 110°. Kp_{25}. 129—132°; D^{20}_0. 0,9115. — Mit Sn + HCl entsteht aus der Nitroverb. das entsprechende *Amin*, $C_{10}H_{21}NH_2$, vom Kp. 190—192°, D^{20}_0. 0,7934, neben geringen Massen eines bislang nicht untersuchten Ketons. — *Tertiäres Mononitrodiisoamyl*, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3)_2$, entsteht in guter Ausbeute beim Nitrieren des KW-stoffes in Einschmelzröhren mit HNO_3 der D. 1,075 bei 110°. Das primäre u. sekundäre Nitroprod. wird, wie gewöhnlich, durch eine alkoh.-wss. Lsg. von KOH entfernt. $Kp_{22,5}$. 125°; Kp_{749}. 135 bis 137° (Zers.); D^{20}_4. 0,9092; $n_D^{20} = 1{,}4357$. Farblose Fl. von angenehmem Geruch. Sie gibt mit Na in Bzl. ein Natriumderivat. — Mittels Sn + HCl erhält man aus der Nitroverb. das *1-Amino-1,1,6,6-tetramethylhexan*, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, vom Kp_{758}. 190°; D^{20}_4. 0,7815; $n_D^{20} = 1{,}42793$. Das Chlorhydrat u. das Chloroplatinat kristallisieren gut. — *Tertiäres Dinitrodiisoamyl*, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot (CH_2)_4 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. — *1,6-Dinitro-1,1,6,6-Tetramethylhexan* gewinnt man am besten, durch Erhitzen des KW-stoffes in Einschmelzröhren mit HNO_3 der D. 1,075 auf 120—125° etwa 40 Stdn. lang. F. 101,5—102° (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2199; C. **96**. II. 830). Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar. Ll. in Bzl., wl. in Ä. u. PAe.; in W., wss. Alkalien und SS. unl. — Erhitzt man eine äth. Lsg. der Dinitroverb. mit Na in Einschmelzröhren auf 100—110°, so entsteht ein Gemisch von KW-stoffen; Kp. 165—170°; Zus. zwischen $C_{10}H_{20}$ u. $C_{10}H_{18}$; angenehmer Geruch nach Citronenöl; das Gemisch addiert Brom. — Mit Zinkstaub u. Eg wird die Dinitroverb. zum *s-Tetramethylhexamethylendiamin*, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$, reduziert; F. 31°; Kp. 226—229°; D^{20}_0. 0,8344; $n_D^{20} = 1{,}44859$ (unterkühlt); l. in W. — Das Chlorhydrat bildet dünne Nadeln vom F. 294—295°. Das Nitrat hat F. 168—170°, das Bromhydrat — F. 265°, das Sulfat — F. >300°, das in Prismen kristallisierende Oxalat — F. 292,5—293° (Zers.), das Pikrat — F. 255—256° (Zers.) — Das Chloroplatinat, $C_{10}H_{20}(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, kristallisiert in orangegelben, rhombischen Täfelchen. — Das Bromaurat bildet stahlblaue Nädelchen vom F. 220 bis 222°. — *Das Benzoylderivat des s-Tetramethylhexamethylendiamins*, $C_{10}H_{20}NH(COC_6H_5)$, nach Schotten-Baumann dargestellt, hat den F. 206,5—207°; ll. in h. Bzl., in A.; wl. in Ä. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 124—41. 30/5. [10/1.] Kiew. Lab. d. Polyt.) Lutz.

W. Tschelinzew, *Thermochemische Untersuchung der Zersetzung von magnesium-*

organischen Ätherkomplexen durch Wasser. Um die Identität der aus individuellen, gemischten, magnesiumorganischen Verbb. erhaltenen Ätherkomplexe mit den in äth. Lsg. nach GRIGNARD dargestellten genau festzustellen, untersucht Vf. thermochemisch die Zers. der auf beiden Wegen gewonnenen Ätherate durch W. Diese Zers. verläuft, wie Vf. gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3664 u. **39**. 773; C. **1905**. II. 1719 u. **1906**. I. 998), nach dem Schema:

$$RMgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O + Aq = (RH) + {}^1/_2[Mg(OH)_2] + {}^1/_2MgJ_2 + 2(C_2H_5)_2O + Q.$$

Zur Best. von Q wurden die Ätherkomplexe nach beiden Verff. in der kalorimetrischen Kammer selbst hergestellt. Für die Verflüchtigung von KW-stoffen wurde eine in jedem Fall experimentell ermittelte Korrektur angebracht. Die Zersetzungswärmen der nach GRIGNARD dargestellten Ätherate wurden (in grofsen Kalorien) erhalten: für $C_2H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ 58,1, für $n\text{-}C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ 61,0, für $i\text{-}C_4H_9MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ 56,3 und für $i\text{-}C_5H_{11}MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ 58,3. Für die Zers. der nach dem Verf. des Vfs. dargestellten Ätherate ergeben sich für Q gut mit den obigen übereinstimmende Zahlen. Die Identität ist somit erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1674—81. 12/5. 1906. [1904—1905.] Moskau.) BRILL.

W. Tschelinzew, *Thermochemische Untersuchung der Zersetzung individueller, gemischter magnesiumorganischer Verbindungen durch Wasser.* Die Zersetzungswärmen Q_1 werden im Kalorimeter bestimmt; sie sind in grofsen Kalorien für: C_2H_5MgJ 66,5, $n\text{-}C_3H_7MgJ$ 69,2, $i\text{-}C_4H_9MgJ$ 64,6 u. $i\text{-}C_5H_{11}MgJ$ 67,8. Diese Gröfsen lassen sich auch als Summe der Bildungswärmen der Ätherate aus ihren nächsten Bestandteilen und ihrer früher (s. vorst. Ref.) bestimmten Zersetzungswärmen berechnen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist befriedigend. Die Unterschiede zwischen den Q_1-Werten für Verbb., die verschiedene Radikale enthalten, sind sehr gering, doch ergibt sich danach folgende Reihenfolge der Radikale: $n\text{-}C_3H_7$, $i\text{-}C_5H_{11}$, C_2H_5, $i\text{-}C_4H_9$. Genau dieselbe Reihenfolge zeigt die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Jodide mit Mg in Bzl. oder Bzn. unter der katalytischen Einw. der tertiären Amine. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1682—85. 12/5. 1906. [1904—1905.] Moskau.) BRILL.

W. Tschelinzew, *Bildungswärme der individuellen, halogenierten, magnesiumorganischen Verbindungen aus den Elementen und die Wärmetönung ihrer Darstellungsreaktion aus halogenierten, organischen Verbindungen und Magnesium.* Aus den thermochemischen Daten für die Zers. dieser Verbb. und ihrer Ätherate mit W. (vgl. vorst. Reff.) lassen sich die Bildungswärmen der Verbb. aus ihren Elementen berechnen. Sie sind in grofsen Kalorien für C_2H_5MgJ 60,7, C_3H_7MgJ 63,7, C_4H_9MgJ 72,5, $C_5H_{11}MgJ$ 72,6. Da für Äthyljodid die Bildungswärme aus den Elementen bekannt ist, so läfst sich für diese Verb. die Wärmetönung der Rk. mit Mg, also der GRIGNARDschen Rk., ableiten. Dieser Wert ergibt sich aus den Zahlen von THOMSEN zu 50,8, aus denen von BERTHELOT zu 36,0 Kal. Dazu kommt noch die Umwandlungswärme in Ätherkomplexe von 12,7 Kal., so dafs durch diese grofse Wärmetönung das heftige Sieden des Ä. bei der Darst. dieser Verbb. erklärt wird. Diese Zahlen erklären auch, dafs das Hinzufügen von Katalysatoren (von Äther nach GRIGNARD oder von tertiären Aminen nach dem Verf. des Vfs.) die intensive Rk. auslöst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1686—90. 12/5. [8/3.] Moskau.) BRILL.

J. Salkind, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromisobuttersäureester.* Zur Lsg. des Esters in Ä. fügt man die nach der Gleichung erforderliche Menge Magnesium und zur Beschleunigung der Rk. etwas Jod:

$$(CH_3)_2CBr \cdot COOC_2H_5 + Mg = (CH_3)_2C(MgBr) \cdot COOC_2H_5.$$

Da nach der Zers. des Reaktionsprod. durch W. nicht Isobuttersäureäthylester, sondern Tetramethylacetessigester der Hauptmenge nach entsteht, so ist in zweiter Phase folgende Rk. anzunehmen:

$$2(CH_3)_2C(MgBr)\cdot COOC_2H_5 = (CH_3)_2C(MgBr)\cdot C(OC_2H_5)(OMgBr)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5.$$

Nach der Zerlegung mit W. erhält man:

$$(CH_3)_2C(MgBr)\cdot C(OC_2H_5)(OMgBr)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 + 2H_2O = 2MgBrOH + C_2H_6O + (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5.$$

Der durch wiederholte Dest. gereinigte *Tetramethylacetessigester* hat einen Kp. 199—201°. Er ist nicht ganz bromfrei. Die Ausbeute beträgt 63% der Theorie. Zur Aufklärung der Konstitution des gewonnenen Esters nahm der Vf. die S.- und Ketonspaltung vor. Mit alkoh. Alkali erhielt er *Isobuttersäure*, welche durch ihren Kp. und die Zus. des Silbersalzes leicht zu erkennen war. Wss. 8%ige Kalilsg. lieferte *Diisopropylketon* vom Kp. 123—124°. Mit einer Lsg. von Semicarbazid erhält man aus demselben ein *Produkt*, $C_8H_{17}ON_3$, vom F. 136—137°; Nadeln. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 97—103. 30/5. St. Petersburg. Lab. des Technol. Inst.)

LUTZ.

J. Zeltner u. S. Reformatski, *Über die Einwirkung von Magnesium auf die Ester bromsubstituierter Säuren und auf ein Gemisch dieser Ester mit Aldehyden.* (Vorläufige Mitteilung; vgl. vorst. Ref.) Da die Vff. bei der Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von bromsubstituierten Estern und Aldehyden anomale Prodd. erhielten, so entschlossen sie sich zum Studium der einzelnen Phasen dieser Rk. Zunächst wurde die Einw. von Mg auf Brombuttersäureester untersucht. — Zu metallischem Magnesium gieſst man ein Gemisch von dem Ester, Ä. u. Bzl. Das aus der h. Lsg. ausfallende kristallinische *Produkt*, $C_{12}H_{22}O_4Br_2Mg_2$, ist in Bzl. l. Die verdoppelte Formel wird durch Molekulargewichtsbestst. nach BECKMANN bestätigt:

$$1.\ (CH_3)_2CBr\cdot COOC_2H_5 + Mg = (CH_3)_2C(MgBr)—COOC_2H_5,$$

$$2.\ (CH_3)_2C(MgBr)—CO\boxed{OC_2H_5 + MgBr}\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 = C_2H_5OMgBr + (CH_3)_2C(MgBr)\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5,$$

$$3.\ (CH_3)_2C(MgBr)\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 + H_2O = Mg(OH)Br + (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5.$$

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Verb. $C_{12}H_{22}O_4Br_2Mg_2$ nicht als chemisches Individuum, sondern als Gemisch oder als Molekularverb. auffaſst. Das Endprod. bildet der *Tetramethylacetessigester*. Semicarbazid liefert ein kristallinisches Prod. vom F. 228—230°.

Nachdem die Rk. zwischen Mg u. dem bromierten Ester aufgeklärt war, wurde das oben erwähnte anomale Prod. näher untersucht, welches bei der Einw. von Mg auf Gemische von bromierten Estern und Aldehyden resultiert. Es wurden Verss. mit Benzaldehyd, Cuminaldehyd, p-Toluylaldehyd und Anisaldehyd angestellt. Andererseits wurden verschiedene bromierte Ester, wie Bromessig-, Brompropionsäure-, Brombuttersäure-, Bromisobuttersäure- und Bromisovaleriansäureester verwandt. Nur die Prodd., welche man aus Bromisobuttersäureester erhält, konnten bislang näher untersucht werden. Zunächst wird dieser Ester, mit Bzl. u. Ä. verd., zur Rk. mit Mg gebracht; zu der Magnesiumverb. fügt man alsdann unter Kühlung den Aldehyd. Mit Benzaldehyd erhält man derart, nach der Zers. des ursprünglichen Körpers mit W., das Lakton der *α-Dimethyl-γ-dimethyl-δ-phenyl-δ-oxypropionylessigsäure*, $C_6H_5—\underbrace{CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO}_{O}$ (?), vom F. 134—135°; in W.

unl., in Ä. ll. Kristalle. Der Verlauf der Rk. wird von den Vff. durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

1. $C_6H_5CH{=}O + (CH_3)_2C(MgBr)\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 = C_6H_5CH(OMgBr)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$;
2. $C_6H_5\cdot CH(OMgBr)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 + Mg(OH)Br$.

Das sogen. Lakton hat neutrale Rk.; H_2SO_4 ist in der Hitze und Kälte von keiner sichtbaren Wrkg., ebenso Acetylchlorid, PCl_5 und verschiedene Reduktionsmittel; dieses Verhalten stimmt wenig zur obigen Laktonformel. Hingegen erklärt diese wohl das Verhalten von Chromsäuregemisch u. von Alkali. Mit ihnen erhält man aus dem Lakton Benzoesäure u. ein Keton. — Ersetzt man den Benzaldehyd durch den p-Toluylaldehyd, so verläuft die Rk. in gleicher Weise. Man gewinnt ein kristallinisches *Produkt*, $C_{16}H_{20}O_3$, vom F. 138—139°, welches die Eigenschaften des beschriebenen Laktons in Bezug auf die verschiedenen Reagenzien zeigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 103—9. 30/5. 1906. [3/12. 1905.] Kiew. Univ.-Lab.) Lutz.

A. Courtot, *Über die Dehydratation der β-Alkyloxypivalinsäureester. III.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 217; C. **1906**. I. 1603.) Dehydratation des Dimethyloxypivalinsäureäthylesters. *Dimethyloxypivalinsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$, durch Kondensation von 40 g Aceton mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von 40 g Zn u. 100 g Bzl., dickliche, fast geruchlose Fl., Kp_{17}. 91°. — *Dimethyloxypivalinsäure*, $C_7H_{14}O_3$, weiße Kristalle aus Ä., F. 153° unter Zers. — *Dimethylacetoxypivalinsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_4$, aus dem Ester und Acetylchlorid, dickliche Fl., Kp_{22}. 119°. — Bei der Einw. von 25 g P_2O_5 auf 50 g Dimethyloxypivalinsäureäthylester in Ggw. von 50 g Bzl. entsteht ausschließlich *Dimethylisopropenylessigsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_2 = CH_2 : C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 161°. — *Dimethylisopropenylessigsäure*, $C_7H_{12}O_2$, sehr hygroskopische Kristalle, F. 35°, Kp_{20}. 117°. $(C_7H_{11}O_2)_2Ca\cdot 2H_2O$, Kristalle aus W. $(C_7H_{11}O_2)_2Ba\cdot 5H_2O$, Kristalle aus W. $(C_7H_{11}O_2)_2Pb\cdot 5H_2O$, Nadeln aus verd. A., wl. in W. — *Dimethylisopropenylessigsäuremethylester*, $C_8H_{14}O_2$, durch Esterifizierung der S. mittels Holzgeist und H_2SO_4, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 148°. — *α,α,β-Trimethyl-β,γ-dibrombuttersäure*, $C_7H_{12}O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, aus Dimethylisopropenylessigsäure und Brom in CS_2-Lag. bei 0°, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 125—126°. — *α,α,β-Trimethyl-β,γ-dibrombuttersäuremethylester*, $C_8H_{14}O_2Br_2$, erhalten wie die vorhergehende freie S., Fl., Kp_{10}. 130°. — *Dimethylisopropenylacetylchlorid*, $C_7H_{11}OCl$, aus der S. u. PCl_5, bewegliche Fl. von unangenehmem, stechendem Geruch, Kp_{30}. 60°. — *Dimethylisopropenylacetamid*, $C_7H_{13}ON$, aus dem Chlorid und NH_3-Gas in Ggw. von Ä., weiße Blättchen aus Ä., F. 107—108°. — *Dimethylisopropenylacetanilid*, $C_{13}H_{17}ON$, aus dem Chlorid und Anilin in Ggw. von Ä., Nadeln aus Ä. + PAe. F. 61°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Dimethylisopropenylacetphenylhydrazid*, $C_{13}H_{18}ON_2$, weiße Kristalle aus sd. A., F. 141°, unl. in Ä. — *Dimethylisopropenylacet-β-naphtylamid*, $C_{17}H_{19}ON$, Nadeln aus sd. A., F. 94°, unl. in Ä.

Durch Reduktion des Dimethylisopropenylessigsäureäthylesters mittels Na und A. entsteht *Trimethyl-2,2,3-buten-3-ol-1*, $C_7H_{14}O = CH_2 : C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2OH$, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 152°. — *Trimethylbutenylacetat*, $C_9H_{16}O_2$, aus dem vorhergehenden A. und Essigsäureanhydrid, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 170—171°. — *Trimethylbutenolphenylurethan*, $C_{14}H_{19}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 73°. — Die Konstitution der Dimethylisopropenylessigsäure ergibt sich aus ihrer Oxydation mittels $KMnO_4$ bei 40—50°. Hierbei bilden sich *Methylisopropylketon*, $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$, bewegliche Fl., Kp. 94—95° (*Semicarbazon*, $C_6H_{13}ON_3$,

F. 114°), *α,α,β-Trimethyl-β-oxybutyrolakton*, $C_7H_{12}O_3 = CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, Kristalle aus Ä., F. 103°, ll. in A., und *Trimethylapfelsäure*, $C_7H_{12}O_5 = COOH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. entgegen den Angaben der Literatur 200—210° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 298—305. 5/4. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Courtot, *Über die Dehydratation der β-Alkyloxypivalinsäureester. IV.* (Forts. von voransteh. Ref.) Dehydratation des Methylphenyloxypivalinsäureäthylesters. Zur Darst. des *Methylphenyloxypivalinsäureäthylesters*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, sirupöse Fl., Kp_{10}. 154°, versetzt man ein Gemisch von 65 g Acetophenon, 40 g Zn und 50 g Ä. allmählich mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester, gel. in 150 g Ä., erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbade u. verarbeitet das Reaktionsprod. in üblicher Weise, wobei man darauf achtet, daſs jede Spur von Zn und H_2SO_4 durch Waschen entfernt und nie mehr als 25—30 g Ester auf einmal möglichst rasch destilliert werden; Ausbeute 50%. Als Nebenprod. entsteht hierbei neben Isobuttersäureester etwas *Dypnon*, $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, dickliche Fl., Kp_{10}. 202°; *Semicarbason*, $C_{17}H_{17}ON_3$, Kristalle aus Bzl., F. 151°, l. in A., wl. in Ä. Beim Vers., den Methylphenyloxypivalinsäureäthylester durch verd. alkoh. Kalilauge bei 0° zu verseifen, zers. sich der Ester in Acetophenon und Isobuttersäure.

Der Methylphenyloxypivalinsäureäthylester geht unter dem Einfluſs von P_2O_5 oder bei der Dest. unter einem ungenügenden Vakuum in *Dimethylphenylvinylessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_2 = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Fl. von schwachem Geruch, Kp_{10}. 132°, über. — *Dimethylphenylvinylessigsäure*, $C_{12}H_{14}O_2$, durch Verseifung des Äthylesters mittels alkoh. Kalilauge, sirupöse Fl., Kp_8. 167° ohne merkliche Zers., zerfällt, wenn mehr als 20—30 g auf einmal destilliert werden oder ein ungenügendes Vakuum angewandt wird, in CO_2 und *Trimethylphenyläthylen*. $C_{12}H_{13}O_2K$, Kristalle aus A., sll. in W. $(C_{12}H_{13}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$, Nadeln aus W. $(C_{12}H_{13}O_2)_2Pb \cdot 2H_2O$, Nadeln aus W. — *Dimethylphenylvinylessigsäuremethylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, durch Esterifizierung der freien S. mittels Holzgeist und H_2SO_4, Fl. von schwachem Geruch, Kp_{19}. 133°. — *α,α-Dimethyl-β-phenyl-β,γ-dibrombuttersäure*, $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, aus Dimethylphenylvinylessigsäure und Brom in Ggw. von CS_2 bei 0°, Kristalle aus Bzl., F. 165° unter Zers. — *Dimethylphenylvinylacetylchlorid*, $C_{12}H_{13}OCl$, aus der S. u. PCl_5, wenig bewegliche, schwach gelbliche Fl. von unangenehmem Geruch, Kp_{12}. 130°. — *Dimethylphenylvinylacetamid*, $C_{12}H_{15}ON$, aus dem Chlorid u. NH_3-Gas in Ggw. von Ä., Blättchen aus Ä., F. 118°. — *Dimethylphenylvinylacetanilid*, $C_{18}H_{19}ON$, aus dem Chlorid und Anilin in Ggw. von Ä., Nadeln aus A., F. 85°, ll. in Ä. — *Dimethylphenylvinylacetphenylhydrasid*, $C_{18}H_{20}ON_2$, Blättchen aus A., F. 159°, unl. in Ä. — *α,α-Dimethyl-β-phenylallylmethylketon*, $C_{13}H_{16}O = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Einw. von Dimethylphenylvinylacetylchlorid auf Zinkmethyl, Fl. von angenehmem, durchdringendem Geruch, Kp_{10}. 123°; *Semicarbason*, $C_{14}H_{19}ON_3$, Kristalle aus A., F. 192°, wl. in Ä., unl. in Bzl.

Durch Reduktion des Dimethylphenylvinylessigsäureäthylesters mittels Na und A. entsteht *Dimethylphenylbutenol*, $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, sirupöse Fl. von süſslichem Geruch, Kp_{17}. 141°, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Dimethylphenylbutenylacetat*, $C_{14}H_{18}O_2$, angenehm riechende Fl., Kp_{18}. 145°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 355—60. 20/4.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise u. A. Courtot, *Anormale Dehydratationen von Alkyloxypivalinsäureestern. I.* Im Anschluſs an die Arbeiten von A. COURTOT über die Dehydra-

tation der β-Alkyloxypivalinsäureester (s. vorsteh. Ref.) haben Vff. die Einw. von P_2O_5 auf Vinyloxypivalinsäureester, Oxypivalinsäureester, Phenyl- u. Diphenyloxypivalinsäureester, bei denen eine n. Dehydratation unmöglich ist, studiert. Vinyloxypivalinsäureäthylester, dessen γ-C-Atom bereits eine Doppelbindung aufweist, geht unter dem Einfluſs von P_2O_5 in Ggw. von Bzl. zunächst in einen Allenester über, der jedoch augenblicklich an der γ,δ-Doppelbindung 1 Mol. Bzl. unter B. von Dimethylbenzylvinylessigsäureäthylester fixiert:

$$CH_2:CH\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2:C:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5.$$

Wird bei dieser Rk. das Bzl. durch Toluol ersetzt, so lagert sich das Toluol unter B. der analogen Verb. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$ gleichzeitig in o- u. p-Stellung zur Methylgruppe an. Die Isolierung des intermediär gebildeten Allenesters gelang nicht; bei der Einw. von P_2O_5 auf Vinyloxypivalinsäureester in Ggw. von Chlf. trat vollständige Zers. des Allenesters ein.

Oxypivalinsäureäthylester (vgl. Blaise u. Marcilly, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 308; C. **1904**. I. 1134) geht bei der Einw. von P_2O_5 unter Wanderung der einen α-Methylgruppe u. eines β-H-Atoms in α,β-Dimethylhydrakrylsäureäthylester über, der dann in α,β-Stellung W. verliert und ein Gemisch von *Tiglinsäureäthylester* mit etwas *Angelicasäureäthylester* liefert:

$$CH_2OH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2\cdot CHOH\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot COOC_2H_5.$$

Bei dem *Phenyloxypivalinsäureäthylester* tritt unter dem Einfluſs von P_2O_5 gleichzeitig eine Wanderung der $COOC_2H_5$- u. OH-Gruppe unter B. von Dimethyltropasäureäthylester ein, der dann in *Dimethylatropasäureäthylester* übergeht:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5OOC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow C_2H_5OOC\cdot C(C_6H_5):C(CH_3)_2.$$

Die Dehydratation des *Diphenyloxypivalinsäureäthylesters* gibt gleichfalls Veranlassung zu einer auffälligen Rk., jedoch gelang es bis jetzt nicht, eine zur näheren Unters. dieser Rk. ausreichende Menge des Esters darzustellen.

Dehydratation des Vinyloxypivalinsäureäthylesters. Zur Darst. des *Vinyloxypivalinsäureäthylesters*, $C_9H_{16}O_3 = CH_2:CH\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$, dickliche Fl., Kp_{19}. 106°, trägt man in ein sd. Gemisch von 50 g Bzl., 100 g Zinkspänen, 25—30 g Bromisobuttersäureäthylester u. einer gewissen Menge von Kupferzink oder von Zink, welches aus einer früheren Operation stammt, 10 g Akroleïn ein, fährt nach Aufhören der Rk. mit dem Zusatz von Bzl., Bromisobuttersäureester und Akroleïn — der Bromester muſs im Verhältnis zum Akroleïn stets im Überschuſs sein — so lange fort, bis 200 g Bzl., 70 g Akroleïn und 200 g Bromester verbraucht sind, u. beendigt die Operation durch 15 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade; Ausbeute 40%. — *Vinyloxypivalinsäure*, $C_7H_{12}O_3$, durch Verseifung des Äthylesters, dickliche Fl., Kp_{22}. 159°, bildet ein gummiartiges Dibromid, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca\cdot 3H_2O$, Nadeln aus A., wl. in W. $(C_7H_{11}O_3)_2Ba\cdot 5H_2O$, kleine Kristalle aus A. — *Vinyloxypivalinsäurephenylurethan*, $C_{14}H_{17}O_4N$, Nadeln aus Bzl. + PAe., P. 90—95°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Phenylurethan des Vinyloxypivalinsäureäthylesters*, $C_{16}H_{21}O_4N$, kleine, harte Kristalle aus PAe., F. 66°.

Bei der Einw. von 30 g P_2O_5 auf 50 g Vinyloxypivalinsäureäthylester in Ggw. von 50 g Bzl. bildete sich unter Entw. von CO_2, CO und Äthylen ein Gemisch von KW-stoffen und Estern, aus dem nach der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge *Dimethylbenzylvinylessigsäure*, $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, sirupöse Fl., Kp_{10}. 195°, bildet bei der Einw. von Brom in CS_2-Lsg. ein öliges Brom-

lakton, in einer Ausbeute von 10—15% isoliert werden konnte. $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ca \cdot 2H_2O$, stark lichtbrechende Nadeln aus verd. A., wl. in W. — *Dimethylbenzylvinylacetylchlorid*, $C_{12}H_{15}OCl$, aus der S. und PCl_5, Fl. von stechendem, unangenehmen Geruch, Kp_{20}. 158—159°. — *Dimethylbenzylvinylessigsäuremethylester*, $C_{14}H_{18}O_2$, aus dem Chlorid und CH_3OH, Fl. von schwachem Geruch, Kp_{17}. 154°. — *Dimethylbenzylvinylessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_2$, aus dem Chlorid u. A., Fl. von schwachem Geruch, Kp_{12}. 154°. — *Dimethylbenzylvinylacetamid*, $C_{12}H_{17}ON$, Blättchen aus Ä., F. 104—105°. — *Dimethylbenzylvinylacetanilid*, $C_{18}H_{21}ON$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 90°, l. in A. und Bzl. — *Dimethylbenzylvinylacetphenylhydrazid*, $C_{18}H_{22}ON_2$, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 99°, l. in Ä., A. und Bzl. — Die Konstitution der Dimethylbenzylvinylessigsäure ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$; als Oxydationsprodd. traten auf: Dimethylmalonsäure, *α,α-Dimethyl-β-oxy-γ-benzylbutyrolakton*, $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, Kristalle aus Bzl. und PAe., F. 100°, u. Benzoesäure, letztere als Oxydationsprod. der zuerst entstandenen Phenylessigsäure.

Die Einw. von P_2O_5 auf Vinyloxypivalinsäureäthylester in Ggw. von Toluol führt zu einem Gemisch von o- u. p-Xylylvinyldimethylessigsäure, welches bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ bei 50° o- u. p-Toluylaldehyd, o- u. p-Toluylsäure, Terephtalsäure und Dimethylmalonsäure liefert. Entgegen den Angaben der Literatur löst sich *p-Toluylsäure* in W. von 88° zu noch nicht 1%, in Wasserdampf von 100° zu etwa 2%; die S. ist also in W. keineswegs ll. — *α,α-Dimethyl-δ-xylylvinylessigsäure*, $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, dickliche Fl., Kp_{16}. 199°, ist ein Gemisch der o- und p-Säure. — *Semicarbazon des p-Toluylaldehyds*, $C_9H_{11}ON_3$, Nadeln aus A., F. 234°, wl. in Ä. u. Bzl. — *Semicarbazon des o-Toluylaldehyds*, Nadeln, F. 212°, gleicht im übrigen dem p-Isomeren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 360—73. 20/4. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Richard Sydney Curtiss, *Die Reaktion von Salpetrigsäureanhydrid mit Malonsäureäthylester*. Wird Salpetrigsäureanhydrid (aus As_2O_3 und HNO_3 der D. 1,42) bis zur Sättigung in durch eine Kältemischung gekühlten Malonsäureester geleitet und das Gemisch ca. 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so werden aus 50 g Malonester 94 g eines grünen Öles erhalten, das hauptsächlich aus anhydrischem und hydratisiertem Mesoxalsäureester besteht und außerdem noch geringe Mengen Oxalsäure, Essigsäure, deren Ester und Isonitrosomalonsäureester enthält. Je nachdem als Hauptprod. Oxomalonsäureäthylester, Dioxymalonsäureäthylester oder freie Mesoxalsäure gewonnen werden soll, ist die Aufarbeitung des rohen Öles verschieden. Wird das rohe Öl unter vermindertem Druck fraktioniert, so gehen etwas W., Essigsäure, Dioxymalonsäureester und schließlich als Hauptprod. (Kp_{42-50}. 126 bis 133°) *Oxomalonsäureäthylester*, $OC(CO_2C_2H_5)_2$, über. Ausbeute 55—60 g. Soll kristallisierter *Dioxymalonsäureäthylester*, $(HO)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ (Platten, F. 57°), erhalten werden, so wird entweder Oxomalonsäureester mit der berechneten Menge W. versetzt, oder das rohe Öl wird in einer großen Kristallisierschale an der Luft stehen gelassen, bis es in eine kristallinische M. übergegangen ist, die mit CS_2 gewaschen und aus Ä. umkristallisiert wird. Ausbeute über 90% des angewandten Malonesters. Dioxymalonester ist entgegen den Angaben in der Literatur in W. sll., 1 g W. löst bei 22° 1,3 g des Esters. 1 g Malonester löst 0,6 g Dioxymalonester, 1 ccm Bzl. bei 22° 0,2 g, Dioxymalonester ist ll. in Ä., Aceton, Chlf., absol. A., wl. in Lg., unl. in CS_2.

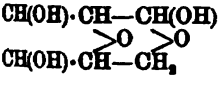
Werden 25 ccm des rohen Öles mit 10 ccm k. W. extrahiert, so nimmt das W. sein eigenes Gewicht an l. Prodd. auf. Wird das wss. Extrakt im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 zur Trockne verdampft, so hinterbleibt freie *Mesoxalsäure*, $(HO)_2C(CO_2H)_2$ (F. 115—116°).

Die Prodd. der Einw. von Salpetrigsäureanhydrid auf Malonester variieren innerhalb weiter Grenzen, je nach der Temperatur, der Menge der vorhandenen Feuchtigkeit, dem Grade der Sättigung mit dem Gase und der Reaktionsdauer. Wird der Malonester mit etwas W. versetzt, bei 0° mit dem Gase gesättigt und einige Tage stehen gelassen, so werden beträchtliche Mengen Essigsäure, Essigester und Oxalsäure gebildet. Malonester wird demnach verseift und CO_2 abgespalten, und Mesoxalsäureester wird unter B. von Oxalsäure zers. Wird Malonester nur unvollkommen mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt, so wird, wie bei Ggw. von Na und A. (vgl. CONRAD u. BISCHOFF, LIEBIGs Ann. **209**. 211) in beträchtlicher Menge *Isonitrosomalonsäureäthylester* gebildet. Leitet man in 50 g Malonester bei 0° Salpetrigsäureanhydrid ein, bis 25 g Gas aufgenommen worden sind, so wird nach halbstündigem Stehen ein grünes Öl erhalten, von dem 11,35 g, wenn sie bei —10° allmählich mit einer Lsg. der äquimolekularen Menge KOH in 12,5 ccm 96%ig. A. versetzt werden, 3,85 g des K-Salzes $KON:C(CO_2C_2H_5)_2$ geben. Lange, grünlichgelbe Nadeln (aus 95%ig. A.), die sich bei 195—200° unter Aufschäumen zers., ll. in k. W., l. in h. A., wl. in Essigester, unl. in Chlf., CS_2, Lg. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ ein gelbes, sich schnell schwärzendes Ag-Salz. (Amer. Chem. J. **35**. 477 bis 485. Juni. [28/2.] Urbana. Chem. Lab. of the Lab. of the Univ. of Illinois.)
ALEXANDER.

B. Lino Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung von organischen, dicarboxylierten Säuren.* (Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 112; C. **1904**. II. 823.) Die Zers. der *Adipinsäure* in Lsg. ihres K-Salzes durch den elektrischen Strom ist weit tiefgehender, als man bisher angenommen, da grofse Mengen CO_2 an der Anode auftreten. Bei dieser Zers. wurden ungesättigte *KW-stoffe* (*Butylene*) der Formeln $CH_3CH_2CH:CH_2$ u. $CH_3CH:CHCH_3$ unter H-Wanderung, allerdings in sehr geringer Ausbeute, erhalten und als Bromadditionsprodd. — gefunden 72,58%, berechnet für $(CH_2)_4Br_2$ 74,07% — analysiert. Das nach der Bromierung verbleibende Gas enthielt nur H, O und Spuren von CO. Der charakteristische ätherartige Geruch, der in der elektrolysierten Fl. auftritt, ist auf sekundäre Rkk. — B. von AA. und Ä., die die elektrolytische Zers. begleiten — zurückzuführen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 574—78. 20/5.* Mailand. Organ.-chem. Lab. Höhere Agrikulturschule.)
ROTH-Cöthen.

Arthur George Green und **Arthur George Perkin**, *Notiz über die Konstitution der Zellulose.* Man hat bisher angenommen, dafs das höchste *Acetylderivat der Zellulose* ein Tetraacetat, $C_6H_6(OAc)_4O$, sei, was in Widerspruch stand mit der sonst allen Rkk. gut Rechnung tragenden Formel (I.) von GREEN (Ztschr. f. Farbenindustrie **3**. 97; C. **1904**. I. 1069), die nur drei Hydroxylgruppen besitzt. Die Vff. untersuchen daher das Acetat von neuem, indem sie namentlich nach drei verschiedenen Methoden Acetylbestst. ausführen. Tatsächlich stimmen die Resultate gut mit dem *Triacetat*, $C_6H_7(OAc)_3O_2$, überein. Man mufs annehmen, dafs obige Formel die einfachste Form der Zellulose darstellt, dafs aber die gewöhnliche Zellulose ein kolloidales Aggregat einer grofsen Menge solcher einfacher Molekülе repäsentiert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 136—137. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 811—13. Mai. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.)
POSNER.

I.



Moritz Kohn, *Bemerkung über die Reduktion der blauen Eisencyanverbindungen. Berliner Blau* und *Turnbulls Blau* lassen sich dadurch leicht reduzieren, dafs man Sulfitlauge oder eine konz. Lsg. von $NaHSO_3$ mit wenig verd. H_2SO_4 mit etwas angesäuerter $SnCl_2$-Lsg. versetzt. Das Gemisch wird in kurzer Zeit gelb, verliert

aber die Farbe bei längerem Stehen. In das frische Gemisch trägt man die blauen Eisencyanverbb. ein und erhält in der Kälte oder auch beim Anwärmen einen Nd. von weifser Farbe als Reduktionsprod. Vf. nimmt an, dafs hydroschweflige S. das reduzierende Agens sei. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 443—44. 16/6. [28/5.] Wien. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Brissemoret, *Über einige neue Derivate des Kaffeïns und die Reaktionen seines Glyoxalinkernes.* Trägt man ein Gemisch von 10,50 g Kaffeïn u. 7 g Salicylsäure in 1000 ccm sd. W. ein, so tritt augenblicklich Lsg. ein. Wird diese Lsg. rasch abgekühlt, so scheidet sie weifse Nadeln der *Verb.* $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_7H_6O_3$, wl. in k., leichter in h. W. und wss. Natriumacetatlsgg., ab. Die wss. Lsg. dieser Verb. reagiert Lakmus gegenüber sauer; durch Zusatz der theoretischen Menge Alkali u. Eindampfen der Lsg. zur Trockne erhält man das TANRETsche Doppelsalz $C_7H_5O_3Na \cdot C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$, dem durch Chlf. das gesamte Kaffeïn entzogen werden kann. — In analoger Weise erhält man aus 10,50 g Kaffeïn u. 7,60 g Protokatechusäure in Ggw. von sd. W. die *Verb.* $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_7H_6O_4$, weifse Nadeln, swl. in k., leichter in sd. W., verhält sich gegen Alkalien wie die vorhergehende Verb., desgl. aus 10,50 g Kaffeïn und 9 g Gallussäure die *Verb.* $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_7H_6O_5$, graue, mkr. Nadeln, wl. in k., leichter in h. W. Diese drei Verbb. unterscheiden sich von den Kaffeïnsalzen dadurch, dafs sie luftbeständig sind u. durch W. nicht zers. werden.

Analoge Verbb. entstehen aus 3,7-Dimethylxanthin u. Salicylsäure, $C_7H_6O_2N_4 \cdot C_7H_6O_3$, weifse Kristalle, swl. in k., leichter in h. W., aus 3,7-Dimethylxanthin und Gallussäure, $C_7H_6O_2N_4 \cdot C_7H_6O_5$, graue, etwas hygroskopische Nadeln, wl. in k., leichter in h. W., aus 1,3-Dimethylxanthin u. Gallussäure, $C_7H_6O_2N_4 \cdot C_7H_6O_5$, graue Kristalle. Die wss. Lsgg. dieser drei Verbb. reagieren gegen Lakmus ebenfalls sauer, werden indessen beim Neutralisieren durch $NaHCO_3$ unter Abscheidung von Dimethylxanthin zers.

Wie diese Xanthinbasen reagieren auch die Glyoxaline mit den Phenolsäuren unter B. analoger Verbb., jedoch mufs hier wegen der grofsen Löslichkeit dieser Verbb. in W. die Rk. in äth. Lsg. ausgeführt werden. So entsteht aus 1 g Glyoxalin und 2 g Salicylsäure in äth. Lsg. die *Verb.* $C_3H_4N_2 \cdot C_7H_6O_3$, weifse Kristalle, unl. in Ä., aus 2-Methylglyoxalin und Salicylsäure die *Verb.* $C_4H_6N_2 \cdot C_7H_6O_3$, aus 2-Methylglyoxalin und Gallussäure die *Verb.* $C_4H_6O_2 \cdot C_7H_6O_5$. — Benzoesäure gibt in keinem Falle eine analoge Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 316—21. 5/4.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kauffmann, *Die magnetooptische Messung des Zustandes von Benzolderivaten.* Violett fluoreszierende Verbb. zeigen starke magnetooptische Anomalie, die Benzolradikale derselben sind im *D*-Zustand (cf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 789; C. **1905**. I. 865; Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3668; C. **1902**. II. 1446, ferner Chem. Ztschr. **4**. 289. 313; C. **1905**. II. 965.) Diese Regel wird an eine Reihe von Verbb. verifiziert, für die mit einem neuen magnetischen Polarisationsapp. die spezifische magnetische Rotation *r* bestimmt wird. Die Differenz zwischen dem daraus berechneten Werte für die magnetische Molekularrotation *R* und dem aus den PERKINschen Atomäquivalenten berechneten Wert für diese Gröfse ergibt die magnetooptische Anomalie *A*.

o-Nitroanisol, $C_6H_4(OCH_3)NO_2$. $D^{22,5}$. 1,2524, *r* 1,824, *R* 12,381. — *Chinacetophenondimethyläther*, $(CH_3O)_2{>}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, hergestellt durch Einw. von Acetylchlorid auf Hydrochinondimethyläther in CS_2-Lsg. bei Ggw. von $AlCl_3$. D^{24}. 1,1335, *r* 2,143, *R* 18,899; die Verb. fluoresziert schwach bläulich; *A* 3,31. — *2,5-Dimethoxy-1¹-methostyrol*, $(CH_3O)_2{>}C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$. B. durch Einw. von Magnesiummethyljodid auf Chinacetophenondimethyläther und W.-Abspaltung mit HCl. D^{25}. 1,0343, *r* 2,225, *R* 21,564, *A* 3,66, schwache Fluoreszenz. — *2,5-Dimethoxy-7-methylstilben*,

$(CH_3O)_2>C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_5$, aus derselben Verb. mit Magnesiumbenzylchlorid u. Einw. von HCl in äth. Lsg. Dickes, gelbliches Öl. D^{18}. 1,0916, *r* 2,812, *R* 36,349, *A* 7,67, schwache, bläuliche Fluoreszenz. — *2,5-Dimethoxy-1¹-phenylpropenylbenzol*, $(CH_3O)_2>C_6H_3\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_3$, erhalten aus 2,5-Dimethoxybenzophenon mit Magnesiumbromäthyl und Einw. von HCl. D^{21}. 1,0952, *r* 2,691, *R* 34,669. — *2,5-Dimethoxy-1¹-phenylstyrol*, $(CH_3O)_2>C_6H_3\cdot C(C_6H_5):CH_2$, hergestellt analog wie die vorhergehende Verb. mit Magnesiumbrommethyl. D^{18}. 1,1034, *r* 2,785, *R* 33,644. — *Dimethylgentisinsäureäthylester*, $(CH_3O)_2>C_6H_2\cdot COOC_2H_5$, hergestellt durch Einw. von Harnstoffchlorid auf Hydrochinondimethyläther bei Ggw. von CS_2 und $AlCl_3$, Zersetzen des Amids mit KOH und Veresterung der S. mit alkoh. HCl. D^{20}. 1,1443, *r* 2,004, *R* 20,429, *A* 3,76, starke violette Fluoreszenz. — *Anthranilsäureester*, $C_6H_3(NH_2)COOC_2H_5$, $D^{17,5}$. 1,219, *r* 2,765, *R* 22,594, *A* 7,38, schöne violette Fluoreszenz in alkoh. Lsg. — *Diphenyläthylen*, $(C_6H_5)_2>C=CH_2$, entsteht sehr leicht bei der Einw. von Magnesiumbrombenzol auf Acetophenon u. W.-Abspaltung mit HCl. D^{18}. 1,0278, *r* 2,951, *R* 28,710.

Aus diesen Bestst. lassen sich folgende Beziehungen ableiten: Der *Benzoesäureester* ist nicht im *D*-Zustand, durch Eintritt von Methoxylgruppen oder der NH_2-Gruppe erfolgt starke Annäherung an den *D*-Zustand, *A* wird größer. Die Carboxylgruppe vergrößert die Anomalie, wenn sie in Verb. eintritt, die stark im *D*-Zustand sind, und verringert sie im andern Fall. Ähnlich wirkt die Acetylgruppe und die Äthylverb. Durch den Eintritt von Auxochromen erfahren die *Styrole*, die weit vom *D*-Zustand entfernt sind, Erhöhung der Anomalie, dagegen die stark im *D*-Zustand befindlichen *Stilbene* Verringerung von *A*. Farbe und *D*-Zustand wirken einander entgegen; gefärbte Verbb. zeigen kleine Anomalie. (Z. f. physik. Ch. **55**. 547—62. 8/6. [Januar.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) Brill.

G. Körner, *Neue Untersuchungen über die sogenannten aromatischen Substanzen mit 6 Atomen Kohlenstoff.* Trotz zahlreicher Unterss. enthält die Reihe der Halogen- und Nitroderivate des *Benzols* noch mancherlei Lücken u. Unrichtigkeiten, die Vf. auszufüllen, bezw. zu berichtigen sucht (vgl. das folg. Ref.). Vf. bezweckt mit dieser systematischen Arbeit, den Einfluß und den Anteil, den jedes Atom, bezw. jede Atomgruppe an dem chemischen und physikalischen Verhalten einer Verbindung hat, aufzuklären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 525—26. 20/5.*)
Roth-Cöthen.

G. Körner und A. Contardi, *Über das sechste Nitrodibrombenzol.* 50 g o-Dibrombenzol, Kp. 225—225,2°, bereitet nach früheren Angaben von Körner (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**. I. 157; C. **94**. I. 823), werden allmählich in 100 g HNO_3, D. 1,54, eingetragen, mit 25 ccm HNO_3 gewaschen u. nach etwa 10 Min. in k. W. gegossen. Man nimmt das Reaktionsprod. mit 95%ig. A. auf u. erhält so über 60% des Dibrombenzols als *Nitro-o-dibrombenzol-1,3,4*, F. 57—58°, während aus den Mutterlaugen der Fraktion, F. 42°, sich durch Lösen in Eg. das isomere *Nitrodibrombenzol-1,2,3* abscheiden ließs. Dicke, monokline (Repossi) Prismen, F. 85,2°, ll. in 3 Tln. sd. Essigsäure, sll. in Aceton und Chlf., weniger l. in Ä. und Essigester. $a:b:c = 1{,}031:1:0{,}282$; $\beta = 80°\ 8'\ 30''$. Läßt sich, ein Beweis für seine Konstitution, in das *Tribrombenzol-1,2,3*, F. 87,4°, umwandeln. Liefert bei 2tägigem Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 180° ein neues *Nitrobromanilin*, hellgelbe Nadeln, F. 73,4°, leicht flüchtig mit Wasserdampf, zl. in A., das sich in das *m-Nitrobrombenzol*, $C_6H_4NO_2HBr$, F. 56,4°, verwandeln läßt. Bei Behandlung mit einer w. Mischung konz. H_2SO_4 und HNO_3, D. 1,54, bildet das Nitrodibrombenzol ein Gemisch von 3 *Dinitroderivaten*.

o-Dibromanilin-1,2,3, $C_6H_3(NH_2)^1Br_2^{2,3}$. B. Beim Erhitzen des obigen Nitrodibrombenzols mit einer salzsauren $SnCl_2$-Lsg. (3 Mol.). Aus verd. A. transparente,

farblose Tafeln, F. 43°, wl. in W., sll. in A., Ä. und Essigsäureäthylester. — *o-Dibromacetanilid-1,2,3*, aus der Lsg. des Dibromanilins in Acetanhydrid erhältlich, kristallisiert aus A. in nadelförmigen Kristallen, F. 164°. Das Nitrodibrombenzol-1,2,3 läfst sich auch in der Weise erhalten, dafs man Acetanilid in H_2SO_4-Lsg. k. mit HNO_3, D. 1,54, behandelt und das Ba-Salz der dabei entstehenden Nitrosulfanilsäure-1,2,5, $C_6H_3(NO_2)^1(NH_2)^2(SO_3H)^5$, in verd., wss. Lsg. mit Br in KBr versetzt, wobei neben Dibrom-o-nitranilin Nitrobromaminobariumsulfonat-1,2,3,5 (Brom in 3-Stellung) entsteht. Die entsprechende freie S. gibt dann beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (60° Bé.) auf 160°, bezw. mit verd. H_2SO_4 im Einschmelzrohr auf 185° das oben erwähnte Nitrobromanilin, F. 73,4°, das sich über die Diazoverb. in das 1,2,3-Nitrodibrombenzol verwandeln liefs. — *Nitrojodbrombenzol-1,2,3.* Aus dem Nitrobromanilin durch Jod. Schwach grünliche, monokline (Repossi), durchscheinende Prismen, F. 119—120°. $a : b : c = 0{,}634 : 1 : 0{,}568$; $\beta = 74° 56'$. *Nitrochlorbrombenzol-1,2,3.* B. Aus der Lsg. der Diazoverb. des Nitrobromanilins, F. 73,4°, durch Fallenlassen auf sd. Cu_2Cl_2 u. Dest. im H_2O-Dampfstrom. Aus A. u. Ä. grünliche Nadeln, F. 65°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 526—28. 20/5.*) Roth-Cöthen.

A. Hantzsch, *Über Herrn Eulers Arbeit*: „*Zur Kenntnis der Pseudosäuren*“. (Vgl. S. 28.) Vf. weist die an seiner Theorie der *Pseudosäuren* von Euler geübte Kritik zurück. Besonders hervorgehoben seien die auf den experimentellen Teil der Eulerschen Arbeit bezüglichen Ausführungen. Euler hatte gezeigt, dafs *Phenylnitramin* in wss.-alkoh. Lsg. keine abnorme Leitfähigkeit erkennen läfst. Vf. erinnert daran, dafs er selbst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1008; C. **1902**. I. 867) beim Nitroacetophenon einen ähnlichen Fall aufgefunden u. deshalb ausdrücklich bemerkt habe, dafs der Satz: „Wasserstoffverbb. mit abnormer Leitfähigkeit in wss. A. sind Pseudosäuren“, nicht umgekehrt verallgemeinert werden darf: „alle Pseudosäuren müssen abnorme Leitfähigkeit in wss. A. zeigen.“ Gegenüber der Angabe von Hantzsch u. Dollfus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 259; C. **1902**. I. 522), dafs Phenylnitramin langsam mit NH_3 reagiere unter solchen Bedingungen, unter denen eine mittelstarke, echte S., wie Benzoesäure, momentan als Ammoniumsalz gefällt wird, hatte Euler als Ergebnis seiner Verss. die Behauptung aufgestellt: Einer vollkommen trocknen, benzolischen NH_3-Lsg. gegenüber verhält sich Phenylnitramin genau wie Benzoesäure. Diese Behauptung ist nach dem Vf. ganz unrichtig und auf unrichtige Versuchsanordnung zurückzuführen. Euler hat Benzollsgg. von Phenylnitramin mit relativ grofsen Mengen Benzollsgg. von NH_3 auf einmal zusammengebracht. Fügt man aber zu einer trocknen Benzollsg. von Phenylnitramin einerseits u. zu einer gleichkonz. Lsg. von Benzoesäure andererseits eine gleiche (geringe) Zahl von Tropfen von sehr verd., benzolischem NH_3, so ist der Unterschied evident: Die Lsg. der Benzoesäure wird momentan getrübt u. scheidet in Bruchteilen einer Sekunde deutlich sichtbare Partikeln von Ammoniumsalz aus, die Lsg. des Phenylnitramins bleibt längere Zeit klar und scheidet dann erst ganz langsam diazobenzolsaures Ammonium aus, natürlich je nach der Konzentration der Lsgg. und besonders derjenigen des NH_3 in wechselnder Zeit. Im Gegensatz zur Benzoesäure ist also Phenylnitramin als Pseudosäure nachgewiesen. Dafs ein lokaler Überschufs von NH_3 auslösend wirkt auf die B. und Fällung des NH_4-Salzes aus Phenylnitramin, dürfte darauf beruhen, dafs NH_3 ebenso wie W. die Umlagerungsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigt.

Durch Verss. und Rechnungen bezüglich der *Violursäure* war Euler zu dem Resultat gekommen, dafs man auf Grund von Hantzsch' Vorstellungen dazu gelangen würde, die echte Violursäure für beinahe doppelt so stark halten zu müssen als Chloressigsäure. Dazu bemerkt Vf., dafs er die echte Violursäure sogar noch

für viel stärker halte und sie mit der Chloranilsäure vergleiche, der sie in Farbe und in gewissem Sinne auch in der Konstitution ähnelt, und welche nach den Messungen des Vfs. den stärksten Mineralsäuren an die Seite zu stellen ist. Was die Begründung der HANTZSCHschen Auffassung, daſs der Übergang von der farblosen Violursäure in das farbige Ion mit einer Umlagerung im Molekül verbunden ist, angeht, so verweist Vf. auf seine Abhandlung über die aci-Nitrophenoläther (HANTZSCH, GORKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1073; C. **1906**. I. 1545), in welcher die Existenz isomerer farbiger und farbloser Formen bewiesen worden ist.

Vf. gibt dann noch eine eingehende Charakteristik der für die Pseudosäuren in Betracht kommenden Merkmale, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2098—2112. 16/6. [26/5.].) PRAGER.

F. M. Jaeger, *Beiträge zur kristallographischen Charakteristik einiger organischer Verbindungen. o-Nitrobenzylderivat des o-Toluidins.* F. 96°. Rhombische (bipyramidale) dicke Prismen, 0,8552 : 1 : 0,6138. Vollkommene Spaltbarkeit nach {021}, deutliche nach {211}. D^{15}. 1,278. — *Diphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$. Isomer dem Hydrazobenzol. F. 44°. Aus Lg. triklin (pinakoidal), 0,7698 : 1 : 0,5986, $\alpha = 89° 24'$, $\beta = 137° 28' 30''$, $\gamma = 90° 4' 30'$. Isometrisch oder nach *b* abgeplattet. D^{16}. 1,190. — *2,4,6-Trinitro-m-xylol.* F. 182°. Aus Bzl. + A. rhombische (bipyramidale) kurze Prismen oder Blättchen, 0,6587 : 1 : 0,5045. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010}, gute nach {100}. D^{19}. 1,604. — *4,5,6-Trinitro-m-xylol.* F. 125°. Aus A. monokline, lange Prismen, 0,5950 : 1 : 0,2706, $\beta = 88° 11'$. Gut spaltbar nach *r*, unvollkommen nach *a*. D^{19}. 1,494. — *2,5,6-Trinitro-m-xylol.* F. 90°. Aus A. triklin (pinakoidal) nach *a* gestreckt, 2,8359 : 1 : 0,8510, $\alpha = 100° 54' 15'$, $\beta = 106° 59' 20'$, $\gamma = 117° 51' 30''$. D^{14}. 1,553. — *2,3,5-Trinitro-p-xylol.* F. 140°. Aus A. + Bzl. monokline (prismatische), rosetten- oder dendritenartig gruppierte Blättchen, 0,946 : 1 : 2,497, $\beta = 75° 57'$. Vollkommen spaltbar nach {100}, gut nach {010}. D^{19}. 1,59. — *1,2-Dichlor-3-nitrobenzol*, $C_6H_3 \cdot Cl^1 \cdot Cl^2(NO_2)^3$. F. 62°. Aus Eg. oder Äthylacetat + Ä. rhombische (bipyramidale) Nadeln, 0,6472 : 1 : 0,2780. Gut spaltbar nach *o*. D^{14}. 1,721. — *1,3-Dichlor-2-nitrobenzol*, $C_6H_3 \cdot Cl^1 \cdot Cl^3 \cdot (NO_2)^2$. F. 71°. Aus CS_2 monokline (prismatische) parallelogrammatische Platten oder kleine, dicke Kristalle, 0,6696 : 1 : 0,4149, $\beta = 87° 51' 40''$. D^{17}. 1,603. — *1,3-Dichlor-5-nitrobenzol*, $C_6H_3 \cdot Cl^1 \cdot Cl^3(NO_2)^5$. F. 65°. Aus A. oder Eg. monokline (prismatische) lange Säulen oder dünne Blättchen, 0,594 : 1, $\beta = 58° 43'$. Vollkommen spaltbar nach {010}, gut nach {001}. D^{14}. 1,692. — *1,4-Dichlor-2-nitrobenzol*, $C_6H_3 \cdot Cl^4 \cdot Cl^1 \cdot (NO_2)^2$. F. 54,5°. Aus Äthylacetat + wenig Tetrachlorkohlenstoff, triklin-pinakoidal, 0,8072 : 1 : 0,8239, $\alpha = 92° 48'$, $\beta = 112° 51$, $\gamma = 60° 5'$. Nach *a* abgeplattet, nach *c* gestreckt. Sehr vollkommen spaltbar nach {100}. D^{12}. 1,696. (Z. f. Kristall. **42**. 158—69. 22/6. Zaandam.) ETZOLD.

I. Menschutkin, *Über den Einfluſs von Katalysatoren auf die Bildung von Aniliden.* Zweite Mitteilung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 285—92. — C. **1906**. I. 551.) v. ZAWIDZKI.

A. Angeli und **G. Marchetti**, *Über die Azoxyverbindungen. Anilin* u. *Nitrobenzol* geben bei Behandlung mit metallischem Na ein an der Luft sich spontan entzündendes Salz, wahrscheinlich der Formel $C_6H_5N(OONa)N(Na)C_6H_5$, das mit W. leicht hydrolysiert wird, wobei sich unter den Zers.-Prodd. bemerkenswerte Mengen *Azoxybenzol* finden. Analog liefert α-Naphtylamin mit α-Nitronaphtalin *α-Azoxynaphtalin*. Bei Einw. von Anilin auf α-Nitronaphtalin, bezw. Nitrobenzol auf α-Naphtylamin entstehen zwei voneinander verschiedene Verbb., wahrscheinlich der Formeln $C_6H_5N : N(:O)C_{10}H_7$ und $C_6H_5N(:O) : NC_{10}H_7$. Die Kondensation von

Aminen mit Nitroderivaten bei Ggw. von Na ist demnach eine Rk. allgemeinerer Anwendbarkeit. Vff. haben bisher die folgenden Fälle in Betracht gezogen:

I. $(OH)NH_2 + NO_2C_6H_5 = OH(N_2O)C_6H_5 + H_2O$;
II. $(OH)NH_2 + NO_2OC_2H_5 = OH(N_2O)OH + C_2H_6O$;
III. $C_6H_5NH_2 + NO_2OC_2H_5 = C_6H_5(N_2O)OH + C_2H_6O$;
IV. $C_6H_5NH_2 + NO_2C_6H_5 = C_6H_5(N_2O)C_6H_5 + H_2O$;

von denen I. und III. isomere Verbb. ergaben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 480—82. 6/5.*) ROTH-Cöthen.

George Stallard, *Einige neue o-Xylolderivate.* Wenn man die Bromxylolsulfosäure von KELBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2137) hydrolysiert, entsteht ein neues Brom-o-xylol und aus diesem durch Sulfonierung eine neue Bromxylolsulfosäure neben der von KELBE beschriebenen. Durch Bromierung der o-Xylolsulfosäure von JACOBSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1011; **11**. 22) oder besser deren Bariumsalzes entsteht die KELBEsche *Bromxylolsulfosäure* ($CH_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_3H$ = 1,2,3,4 oder 1,2,3,5). — Ba-Salz. Feine Nadeln mit $3H_2O$. — Na-Salz. Nadeln + H_2O. — K-Salz. Wasserfreie Nadeln. — *Sulfochlorid.* Sechsseitige Platten aus Ä. F. 85,5°. — *Sulfamid.* Nadeln aus W. F. 191,5°. Löst man das Na-Salz in H_2SO_4 und destilliert mit Dampf, so erhält man *3-Brom-o-xylol.* Farblose, stark lichtbrechende Fl. Kp. 213,8°. D^{15}_{15}. 1,382. Sulfoniert man dieses mit rauchender H_2SO_4 und trennt das Gemisch der entstehenden SS. durch Kristallisation der Ba-Salze aus W., so erhält man aus dem leichter l. Salz die KELBEsche S. Das weniger l. Salz liefert die neue *Bromxylolsulfosäure* ($CH_3 \cdot CH_2 \cdot Br \cdot SO_3H$ = 1,2,3,6). — Ba-Salz. Wasserfreie Platten. — Na-Salz. Platten + H_2O. — K-Salz. Wasserfreie Nadeln. — *Sulfochlorid.* Sechseitige Platten aus Ä. F. 63,5°. — *Sulfamid.* Baumartige Kristalle aus W. F. 195°. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam liefert die S. die schon bekannte o-Xylol-3-sulfosäure. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 104. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 808—11. Mai. Rugby School. Chem. Lab.) POSNER.

Guido Bargellini, *Einwirkung von Chloroform und Natriumhydrat auf Phenole in Acetonlösung.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen einer Lsg. von Phenol in Aceton mit Chlf. und NaOH erhielt LINK (DRP. 80986) eine Verb. $C_{10}H_{12}O_3$, die er als *Oxyisopropyloxyphenylketon* (*Oxyisobutyrylphenol*), $C_6H_4(OH)COC(CH_3)_2OH$, ansprach. Diese Verb. — und ebenso die zwei analogen, aus den Naphtolen erhältlichen Körper — zeigt aber weder Phenol-, noch Ketonrkk., besitzt dagegen — aus Alkalicarbonatlsgg. wird sie durch HCl gefällt — eine Carboxylgruppe u. ist demgemäfs als *α-Oxyisobuttersäurephenoläther* der Formel $(CH_3)_2C(OC_6H_5)COOH$ anzusehen. Sie entsprach auch völlig den Angaben von BISCHOFF über diese Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 933; C. **1900**. I. 1017), u. auch die entsprechenden Naphtolderivate LINKs erwiesen sich als die von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1386; C. **1900**. I. 1285) beschriebenen *α-* und *β-Naphto-α-oxyisobuttersäuren.* Schliefslich erhielt Vf. bei Einw. von Chlf., NaOH und Aceton auf *o-* und *p-Kresol*, sowie *Thymol* Verbb., die völlig identisch den von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1252; C. **1900**. I. 1281) aus *α*-Bromisobuttersäure und den Na-Salzen der Kresole, bezw. des Thymols dargestellten Körpern waren. Die Angaben LINKs über die Natur derartiger Verbb. (vergl. BEILSTEIN, Ergänzungsbände III., S. 120 und 143) sind daher zu streichen. Die Rk. selbst verläuft wahrscheinlich derart, dafs zunächst Acetonchloroform entsteht, das durch Einw. von NaOH bei Ggw. von Aceton sich in *α*-Oxyisobuttersäure spaltet, die dann mit Phenol *α*-Phenoxyisobuttersäure ergibt. Analog wie Chlf. verhält sich auch *Bromoform*, *Chloral*, *Bromal*, *Aceton-*

chloroform, CCl_4 und *CBr_4*. Die B. von Aldehyden oder ungesättigten Verbb. war in keinem Falle zu beobachten.

Experimenteller Teil. *α-Phenoxyisobuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_3$. B. a) Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 30 g Phenol in 300 ccm Aceton mit 70 g NaOH und 50 g Chlf. (Ausbeute 20 g.) Bei Anwendung von CCl_4 statt $CHCl_3$ verläuft die Rk. weniger glatt. b) Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 20 g Phenol mit 22 g α-Oxyisobuttersäure, 20 g NaOH und 300 ccm Aceton. Weifse Nadeln (aus W.), F. 98—99°, zll. in A., Ä., Essigsäure, Bzl., Chlf., zll. in w., wl. in k. W., etwas flüchtig in H_2O-Dampf, l. in Alkalien, aus diesen Lsgg. durch HCl ausfällbar, ll. in Alkalicarbonaten. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ einen gelblichen, flockigen Nd. Ba-Salz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba, H_2O$, Kristalle. Ag-Salz, weifser Nd. *Äthyläther*, aus der alkoh. Lsg. der S. durch HCl-Gasstrom, Kp_7. 160—165°, entsprach den Angaben von BISCHOFF. — *α-Naphtol-α-oxyisobuttersäure*. B. Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 50 g α-Naphtol, 500 ccm Aceton, 80—90 g NaOH unter allmählichem Zusatz von 50 g Chlf. Aus verd. A. Kristalle, F. 130—131° (LINK 127—128°, BISCHOFF 130—131°), swl. in k., l. in w. W., ll. in den üblichen organischen Solvenzien. Ba-Salz, $(C_{14}H_{13}O_3)_2Ba, H_2O$, weifse Kristalle. Ag-Salz, weifse, am Licht sich schwärzende M. — Die analog erhältliche isomere *β-Naphtol-α-oxyisobuttersäure* bildet weifse Blätter, F. 123°, swl. in sd. W., löslicher in A., Ä., Bzl. und Chlf. Ba-Salz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba, H_2O$, weifse Nädelchen. Ag-Salz, weifser, am Licht sich schwärzender Nd. — *p-Kresol-α-oxyisobuttersäure*. B. Aus 20 g p-Kresol, 200 ccm Aceton, 45 g NaOH und 30 g Chlf. Aus Bzl. und Lg. Kristalle, F. 71—72°. Ba-Salz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba, H_2O$, aus W. weifse Nadeln. Die analog erhältlichen o-Kresol- und Thymol-α-oxyisobuttersäuren zeigten die von BISCHOFF angegebenen FF., 75—76°, bezw. 69—70°. — Beim Eintragen von 40 g Chlf. in ein Gemisch von 60 g NaOH u. 30 ccm Aceton und darauffolgendes 4—5-stdg. Erhitzen erhielt Vf. *α-Oxyisobuttersäure*, F. 78—79°, Kp. 212°, identifiziert durch ihr Ca-Salz, die auch aus CCl_4 in Acetonlsg. durch Einw. von NaOH entstand. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 579—87. 20/5.* Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

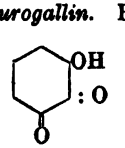
C. Loring Jackson und M. C. Boswell, *Über die Einwirkung von Jodchlorid auf Brenzkatechin*. In der Erwartung, zum Tetrajodbrenzkatechin und von diesem zum Tetrajod-o-benzochinon zu gelangen, haben Vff. die Einw. von Jodchlorid auf Brenzkatechin untersucht. Die Rk. verläuft nicht in dem gewünschten Sinne. JCl wurde dargestellt durch Einleiten der berechneten Menge von gewaschenem und getrocknetem Chlor in eine Flasche, die eine gewogene Menge Jod enthielt. Werden 30 g Brenzkatechin in 900 ccm Eg. gel. und 270 g Jodchlorid (mittels eines Luftstromes, der eine das JCl enthaltende, auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmte Flasche durchstreicht) eingeführt, so wird die Fl. dunkel gefärbt, und Jod scheidet sich aus. Vom ausgeschiedenen Jod wird abfiltriert und die Fl. 1 Stunde lang unter zeitweisem, heftigem Schütteln auf dem Dampfbade erwärmt, wobei grofse Mengen HCl entweichen. Auf Zusatz von 3—4 l W. scheidet sich dann eine dunkle, viel Jod enthaltende M. aus. Diese wird durch Verreiben mit konz. KJ-Lsg. und Waschen mit W. von Jod befreit, in Eg. gel. und mit SO_2 behandelt, bis eine Probe auf Zusatz von W. einen weifsen Nd. gibt. Die ganze M. wird dann mit W. ausgefällt und aus A. kristallisiert. Die so erhaltene Verbindung, F. 124°, gibt Analysenzahlen, die nicht einwandfrei zwischen den Formeln $C_{26}H_{19}O_{10}Cl_6J_3$ und $C_{26}H_{18}O_9Cl_7J_3$ entscheiden lassen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht ein *Acetylderivat*, dessen Analysenzahlen auch nicht unzweideutig auf die eine der beiden Formeln gedeutet werden kann. Vff. halten aber die erstere Formel für die wahrscheinlichere und bezeichnen die Verb. als *Ottochlortrijodpentabrenzkatechin*. Seidenglänzende Nadeln (aus mäfsig verd. A.),

l. in Ä., Bzl., Eg. Durch HNO_3 wird sie in eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wl. *Verb.* übergeführt, die aus Toluol in roten Nadeln, F. 272°, kristallisiert und wahrscheinlich ein o-Chinon ist. — Wird die in der beschriebenen Weise nach der Fällung mit W. erhaltene dunkle M. vor der Behandlung mit SO_2 nicht von Jod befreit, so wird an Stelle der Verb. F. 224° *Trichlorbrenzkatechin* (vgl. Cousin, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 719; Ann. Chim. Phys. [7] **13**. 483) erhalten. Nach den Angaben Cousins schmilzt Trichlorbrenzkatechin wasserhaltig bei 104—105°, wasserfrei bei 134—135°. Vff. fanden F. 115°, wasserhaltig, u. F. 134—135° nach dem Trocknen bei 70°. Das Trichlorbrenzkatechin verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Einw. von HJ auf das Oktochlortrijodpentabrenzkatechin. Bei langandauernder Reduktion mit SO_2 und HJ wird durch W. nichts aus der Eg.-Lsg. gefällt.

Wenn in genau analoger Weise wie bei der B. der Oktochlorverb. statt 135 g 180 g JCl auf 15 g Brenzkatechin einwirken, so erhält man eine Verb., F. 252°, deren Analysenzahlen einem *Heptachlorjodtribrenzkatechin*, $C_{18}H_{10}O_6Cl_7J$, entsprechen. Seidenglänzende Nadeln (aus mäßig verd. A.), in A. u. Eg. schwerer l., als die Oktochlorverb. Beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid gibt sie ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_8O_4(C_2H_3O)_2Cl_7J$. Analog wie bei der Oktochlorverb. Trichlorbrenzkatechin wird, wenn die zuerst ausgefällte M. vor der Behandlung mit SO_2 nicht von Jod befreit wird, an Stelle der Heptachlorverb., *Tetrachlorbrenzkatechin*, $C_6Cl_4(OH)_2 \cdot H_2O$, erhalten.

Die Einw. von JCl auf Brenzkatechin wurde noch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen untersucht. Nur die Mengenverhältnisse der beiden Reagenzien und die Art des Lösungsmittels scheinen das Prod. zu beeinflussen. (Amer. Chem. J. **35**. 519—31. Juni. [20/3.] Cambridge, Mass. Harvard-Coll.) Alexander.

Arthur George Perkin und **Alec Bowring Steven**, *Ein Produkt der Einwirkung von Isoamylnitrit auf Pyrogallol.* Bei den erfolglosen Verss. zur Darst. von Purpurogallin durch Einw. von Isoamylnitrit auf Pyrogallol wurden folgende Beobachtungen gemacht. Löst man 20 g Pyrogallol in 200 ccm A. und versetzt in einer Kältemischung mit 5 ccm Eg. und 20 ccm Isoamylnitrit so fällt eine kleine Menge von lachsfarbigen Blättchen aus, die beim Behandeln mit Pyridin farblos werden. Nach der Analyse liegt eine *Verb.* $C_6H_4O_3$ vor. Prismatische Nadeln aus Eg. F. 206—208° unter Schäumen; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; l. in Alkali mit orangebrauner Farbe. Die ursprünglich beigemengte, rote Verb. hat wahrscheinlich dieselbe Zus. Beide Verbb. färben gebeizte Stoffe. Die farblose Verb. liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Pyrogallol, mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid Triacetylpyrogallol. Beim Behandeln mit sd. W. entsteht *Purpurogallin*. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 gibt die Verb. $C_6H_4O_3$ eine *Acetylverb.*, $C_6H_3O_3(C_2H_3O)$. Farblose Blättchen aus Essigsäureanhydrid. Schwärzt sich bei 273°. Zers. sich bei 283—285°; unl. in Alkali und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nach diesen Verss. halten es die Vff. für wahrscheinlich, daß die Verb. *Hydroxy-o-benzochinon* von nebenstehender Formel ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 113—14. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 802—8. Mai. Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.) Posner.



Giacomo Ponzio, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzaldoxim.* (Vergl. Vf., Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze die Torino **41**; C. **1906**. I. 1700 und S. 232.) Nach R. Scholl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3496) geht Benzaldoxim bei Einw. von Stickstofftetroxyd in äth. Lsg. in *Diphenylglyoximhyperoxyd*, $C_6H_5C(:NO \cdot ON:)CC_6H_5$, über. Dasselbe ist jedoch nach Vf. nur ein Nebenprod.,

das bei Anwendung von 2 Mol. N_2O_4 überhaupt nicht entsteht. Hauptprod. ist *Phenyldinitromethan*, $C_6H_5CHN_2O_4$, das im letzteren Falle zu 75% des angewandten Benzaldoxims, bei Anwendung von nur 1 Mol. N_2O_4 zu 50% entsteht. — Andere Aldoxime verhalten sich analog z. B. *Anisaldoxim*, so daſs dies die einfachste Darstellungsmethode der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe, $RCHN_2O_4$, ist. — 12,1 g Benzaldoxim (1 Mol.) werden in absol. äth. Lsg. mit 9,2 g (1 Mol.) N_2O_4 behandelt. Es scheiden sich weiſse Kristalle von *Benzaldoximhyperoxyd*, $C_6H_5CH:NOON:CHC_6H_5$, F. 105° unter Zers., ab, während die äth. Lsg., mit NaOH-Lsg. geschüttelt, nach Dest. des Ä.-Rückstandes mit H_2O-Dampf *Benzildioximhyperoxyd*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ — 2 g Ausbeute —, aus A. weiſse Nadeln, F. 115°, bezw. nach dem Ansäuern der alkal. Fl. mit H_2SO_4 *Phenyldinitromethan*, $C_7H_6O_4N_2$, aus Lg. weiſse Nadeln, F. 79° (Ausbeute 6 g), ergab. Bei Anwendung von 18,6 g N_2O_4 (2 Mol.) auf 12,1 g Benzaldoxim wurde ausschlieſslich die letztere Verb. (9 g Ausbeute) erhalten, so daſs die neue Methode der vom Vf. früher (Gaz. chim. ital. 31. II. 133; C. **1901**. II. 1007) angegebenen zur Darst. von Phenyldinitromethan vorzuziehen ist. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 494—96. 19/5. Turin. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Philip H. Cobb, *Weitere Untersuchungen über die beiden Chloride der o-Sulfobenzoesäure.* (Vergl. REMSEN u. Mitarbeiter, Amer. Chem. J. **30**. 147; C. **1903**. II. 1118.) Wirken Alkohole auf das niedrig schmelzende Chlorid der o-Sulfobenzoesäure in der Kälte ein, so entstehen symm. Esterchloride. Dieses Verhalten ist an sich ein starkes Argument für symm. Struktur des Chlorids und widerspricht dem sonstigen Verhalten desselben, aus dem auf die unsymm. Struktur $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>O$ geschlossen werden muſs. Um die Annahme REMSENs zu prüfen, daſs die Cl-Atome bei der Einw. von A. zunächst durch die Oxäthylgruppe ersetzt werde, u. die dabei entstehende HCl das zuerst gebildete Anhydrid in das Esterchlorid umwandele, hat Vf. die Einw. von trocknem HCl auf die Anhydride zweibasischer SS. untersucht. Es zeigte sich, daſs bei diesen im Gegensatz zu den Anhydriden der einbasischen SS. keine Rk. erfolgt. Die B. des Esterchlorids kann deshalb auch im vorliegenden Falle nicht auf die Ggw. von HCl zurückgeführt werden.

BIRD (l. c.) hat bei der Einw. von Methylalkohol auf das niedrig schm. Chlorid in der Kälte *Benzoesäuremethylester-o-sulfochlorid*, $C_6H_4(CO_2CH_3)(SO_2Cl)$, vom F. 57—58° erhalten. Bei Wiederholung dieser Verss. erhielt Vf. ein wahrscheinlich reineres Prod., das auf das Esterchlorid gut stimmende Analysenzahlen gab. F. 63 bis 64° (unkorr.), l. in A., Ä., unl. in W. Sowohl konz., wie verd. Alkalilsgg. wirken in der Kälte nicht ein, lösen aber beim Kochen unter Abspaltung von Cl. — Beim Kochen des niedrig schmelzenden Chlorids mit Methylalkohol wurde die Estersäure, aber entgegen den Angaben BIRDs keine Spur eines Cl-haltigen Öles erhalten. Auf das hoch schmelzende Chlorid wirken Alkohole im allgemeinen schwerer ein, als auf das niedrig schmelzende. Beim Kochen entstehen die Estersäuren. Bei mehrstündigem Kochen jedes der beiden Chloride mit 95%ig. A. erhielt BIRD eine S., deren Ba-Salz 28—29,5% Ba enthält. Die gleiche S. wurde von HUMPHREYS (Dissertation J.H.U. **1900**) beim Kochen von Benzoesäurephenylester-o-sulfochlorid mit absol. A. erhalten. Verss. des Vfs. machen es wahrscheinlich, daſs diese S. ein Gemisch von o-Sulfobenzoesäure und der Estersäure ist.

Bei Einw. von Natriumäthylat auf beide Chloride entsteht *o-Sulfobenzoesäurediäthylester*, $C_6H_4(CO_2C_2H_5)(SO_2C_2H_5)$, Öl, Kp_{21}. 212—213° unter sehr geringer Zers. Bei der Dest. unter stärkerem Drucke tritt stärkere Zers. ein, wobei unter anderen Prodd. Sulfobenzoesäureanhydrid u. Benzoesäureäthylester gebildet werden. Bei Anwendung alkoh. Natriumäthylatlsgg. ist die Ausbeute an Diäthylester gering, bei der Einw. von trockenem Natriumäthylat auf die äth. Lsg. des Chlorids fast

theoretisch. Wird der Diäthylester mit konz. NH_3 gekocht, bis er in Lsg. geht, so scheidet sich beim Abkühlen der genügend eingedampften Lsg. auffallenderweise das *saure NH_4-Salz der o-Sulfobenzoesäure*, $C_6H_4(CO_2H)(SO_3NH_4)$ aus.

Bei der Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid auf die Chloride der o-Sulfobenzoesäure haben REMSEN u. SAUNDERS (Amer Chem. J. **17**. 347; C. **95**. II. 45) sowohl aus dem hoch schmelzenden Chlorid, als auch aus dem Gemische beider Chloride o-Benzoyldiphenylsulfon erhalten. Gelegentlich wurde aus dem Chloridgemisch eine kleine Menge einer anderen Verb. (F. 162—163°) erhalten, der die Formel des Laktons, $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)_2}{SO_2}>O$, zuerteilt worden ist. Dieselbe Verb. haben LIST und STEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1648; C. **98**. II. 331) aus dem Chloridgemisch gewonnen. Dem Vf. gelang es nicht, bei der Einw. von Bzl. und $AlCl_3$ auf reines niedrig schmelzendes Chlorid dieses Lakton zu erhalten, dagegen konnte es auf anderem Wege (siehe später) dargestellt werden. Es scheint demnach, daſs seine B. nur unter besonderen Bedingungen erfolgen kann.

Vf. hat sodann die Einw. von Thionylchlorid auf saure und neutrale Salze der o-Sulfobenzoesäure untersucht, um event. Methoden zur Darst. der Chloride zu ermitteln, die befriedigendere Ausbeuten geben, als die bekannten. $SOCl_2$ wirkt leicht sowohl auf saure, wie auf neutrale Salze der o-Sulfobenzoesäure ein. In beiden Fällen wird aber nur die Carboxylgruppe chloriert, und es entsteht zunächst eine Verb., $C_6H_4<\frac{COCl}{SO_3K}$, die unter Abspaltung von KCl in *o-Sulfobenzoesäure-anhydrid*, $C_6H_4<\frac{CO}{SO_2}>O$, übergeht. Aus dem sauren K-Salz konnte durch Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid das Anhydrid in einer Ausbeute von 80% erhalten werden. Aus den bei den Verss. mit Thionylchlorid erhaltenen Resultaten schlieſst Vf., daſs die normale Rk. bei der Einw. chlorierender Agenzien auf saure u. neutrale Salze der o-Sulfobenzoesäure in der B. eines monochlorierten Derivates besteht, das Cl in Verb. mit der Carbonylgruppe enthält und unter Abspaltung von KCl in das Anhydrid übergeht. Das Anhydrid wird von schwach chlorierenden Agenzien ($SOCl_2$) gar nicht angriffen, bei der Einw. von $POCl_3$ verläuft, wie besondere Verss. des Vfs. mit dem Anhydrid ergaben, die Rk. sehr langsam u. führt nur zur B. des niedrig schmelzenden Chlorids, d. h. es wird nur das Carbonyl-O-Atom chloriert. Nur stark chlorierende Agenzien (PCl_5) vermögen neben dem Carbonyl-O- auch das Anhydrid-O-Atom zu chlorieren, so daſs neben dem niedrig schmelzenden unsymm. auch in geringerer Ausbeute das hoch schmelzende symmetrische Chlorid, $C_6H_4(COCl)(SO_2Cl)$, entsteht.

Versuche mit Phenylmagnesiumbromid. C_6H_5MgBr wirkt auf das hoch schmelzende Chlorid nur beim Kochen der äth. Lsg. ein, während beim niedrig schmelzenden Chlorid die Rk. auch bei 0° sehr energisch verläuft. Die Reaktionsprod. sind sehr schwer zu reinigen u. konnten nur beim hoch schmelzenden Chlorid identifiziert werden. Aus dem beim hoch schmelzenden Chlorid nach der Zers. mit HCl-haltigem W. erhaltenen Öl wurde die *Verbindung* $C_6H_4[C(C_6H_5)_2OH](SO_2C_6H_5)$, isoliert. Kristalle (aus A.), F. 183—184°, wl. in A., Ä., wird von alkoh. KOH nicht angegriffen, konz. HNO_3 und H_2SO_4 bewirken Rotfärbung, was für den Carbinolcharakter spricht. Die angegebene Struktur der Verb. ergibt sich daraus, daſs bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf o-Benzoyldiphenylsulfon ein mit dem vorstehenden identisches Prod. entsteht. — Aus den Prodd. der Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Sulfobenzoesäureanhydrid wurde in einer Ausbeute von ca. 10% das *Lakton*, $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)_2}{SO_2}>O$, F. 163°, isoliert, das vom Vf. durch Einw. von C_6H_6 und $AlCl_3$ auf das niedrig schmelzende Chlorid nicht erhalten werden

konnte. Gibt mit alkoh. KOH ein in W. l. K-Salz, das beim Ansäuern wieder in die ursprüngliche Substanz übergeht. Das Lakton wird weder von kochendem W., noch von kochender wässeriger KOH gelöst. (Amer. Chem. J. **35**. 486—507. Juni. Johns Hopkins-Univ.) Alexander.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf substituierte o-Phenolcarbonsäuren.* Einleitung. Aus PCl_5 u. Salicylsäure haben Anschütz und Dunning-Moore (Liebigs Ann. **228**. 308) das o-Chlorcarbonylphenyl-o-phosphorsäuredichlorid (II.) dargestellt; bei dieser Rk. entsteht wahrscheinlich zunächst das Säurechlorid, das sich dann sofort mit dem als Nebenprod. auftretenden $POCl_3$ umsetzt. Das Dichlorid gab mit wasserfreier Oxalsäure den o-Chlorcarbonylphenyl-m-phosphorsäureester, $C_6H_4(O\cdot PO_2)\cdot COCl$, u. mit Wasser die o-Carboxylphenyl-o-phosphorsäure, $C_6H_4[O\cdot PO(OH)_2]\cdot COOH$. — Durch Einw. von PCl_3 auf Salicylsäure haben Anschütz und Emery (Liebigs Ann. **239**. 304) das Salicylophosphorigsäurechlorid (III.) erhalten. Aus diesem Chlorid entsteht

I. $C_6H_4\langle{}^{COO}_{O}\rangle PCl_3$ II. $C_6H_4\langle{}^{COCl}_{O\cdot POCl_2}$ III. $C_6H_4\langle{}^{COO}_{O}\rangle PCl$

durch PCl_5 oder in geschm. Zustande durch Cl eine Verb. I. Ein Vergleich der Verb. I. und II. machte ihre Indentität sehr wahrscheinlich; der Beweis für diese, sowie die endgültige Konstitutionsbest. der Verbb. standen noch aus. — Neuerdings hat der Vf. durch Einw. wasserfreier Oxalsäure einerseits auf das in der oben angegebenen Weise dargestellte Dichlorid und andererseits auf das Prod., das aus PCl_5 und dem obigen Phosphorigsäurechlorid gewonnen wird, denselben *o-Carbonylphenyl-m-phosphorsäureester* erhalten; Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 95°; Kp. 170 bis 171°. Demnach sind die Verbb. I. und II. identisch. — Für die offene Formel (II.) des Dichlorids spricht der Verlauf der Einw. von PCl_5 auf m- u. p-Oxybenzoesäure, wobei die entsprechenden Umwandlungsprodd. wie aus Salicylsäure entstehen, und die Annahme eines P-haltigen Ringes unwahrscheinlich ist. Ferner kommt für die Annahme der offenen Formel die B. von freien Säurechloriden aus in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierten o-Phenolcarbonsäuren in Betracht. Diese Rk. läfst insofern einen Schlufs auf PCl_5-Rk. der in o-Stellung zum Phenolhydroxyl nicht substituierten SS. zu, als auch bei diesen zunächst COOH in COCl übergeführt und durch das entstandene $POCl_3$ der H des OH durch $POCl_2$ ersetzt wird.

Bei der Einw. von wasserfreier Oxalsäure auf das Bromadditionsprod. des Salicylophosphorigsäurechlorids, $C_6H_4(COBr)\cdot O\cdot POClBr$, zwischen 85 und 100° entsteht ein Reaktionsprod., das nach dem Kristallisieren aus Bzl. + PAe. bei 96 bis 98° schm. und den konstanten Kp_{11}. 178—182° zeigt, nach der Analyse aber ein Gemenge der Verbb. $C_7H_4PO_4Cl$ und $C_7H_4PO_3Br$ zu sein scheint. — Durch Einw. von $POCl_3$ auf Salicylsäure haben Anschütz u. Lorentz die Salicylide, aus den Kresotinsäuren die Methylsalicylide (Kresotide) dargestellt (vergl. Anschütz und Schroeter). — Nach den neueren Verss. des Vfs. (siehe die beiden nachfolgenden Referate) verlief die Einw. von PCl_5 und PCl_3 auf die 3-Kresotinsäure normal, bis auf die von PCl_5 auf 3-Methylsalicylsäure (o-Kresotinsäure). Hierbei entstand nur o-Kresotid; die Rk. wurde offenbar durch das zum Phenolhydroxyl in o-Stellung befindliche Methyl beeinflufst. Diese Beobachtung veranlafste den Vf., weitere in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierte Salicylsäuren zu untersuchen. Als primäre Reaktionsprodd. wurden aus diesen SS. u. PCl_5 die entsprechenden Säurechloride erhalten. (Liebigs Ann. **346**. 286—300. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) Schmidt.

Richard Anschütz, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphor-*

trichlorid auf substituierte Salicylsäuren. I. 3,5-Dichlorsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit **Heinrich Mehring.**) Die nach dem Verf. von ZINCKE (LIEBIGs Ann. **261**. 252) dargestellte *3,5-Dichlorsalicylsäure*, $C_6H_2Cl_2(OH)\cdot COOH$, wurde aus Ä. in rhombischen Kristallen erhalten. Das durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 auf 60° gewonnene *Chlorid*, $C_6H_2OCl_2\cdot COCl$, kristallisierte in Nadeln; F. 79°; geht an feuchter Luft allmählich, beim Erwärmen mit W. rasch in die S. über. — Aus dem Chlorid und Methylalkohol entstand der *Methylester*, $C_6H_2OCl_2\cdot CO_2CH_3$ (SMITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1226; ZINCKE, l. c.); Nadeln aus A. oder Ä.; F. 147°. — *Äthylester*, $C_6H_2OCl_2\cdot CO_2C_2H_5$. Rhombische, tafelförmige Kristalle, F. 57°; $Kp_{11,5}$. 159°. — *Phenylester*, $C_6H_2OCl_2\cdot CO_2C_6H_5$, aus dem Chlorid und Phenolnatrium in A. erhalten; rhombische, tafelförmige Kristalle aus Ä., F. 118,5°; spaltete bei 139° und 14 mm Druck Phenol unter Salicylidbildung ab. — *Anilid*, $C_6H_2OCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus dem Chlorid und Anilin in Ä. gewonnen; Kristallbüschel aus A., F. 134,5°; die Kristalle färben sich infolge Verwitterung an der Luft weiſs. — *Piperidid*, $C_6H_2OCl_2\cdot CO\cdot C_5H_{10}N$. Asymmetrische Kristalle aus Ä., F. 108°. — Das *Anhydrid*, $(C_6H_2OCl_2\cdot CO)_2O$, entstand beim Kochen des Ag-Salzes der S. mit der äth. Lsg. des Chlorids und wurde aus Chlf. umkristalliert; F. 186—187°; swl. in W.; sehr beständig gegen W. — $C_7H_2Cl_2O_3\cdot Ag$. — $C_7H_2Cl_2O_3\cdot NH_4$. In h. W. ll. Nadeln. — Bei 12-stünd. Erhitzen des Chlorids mit PCl_5 im Rohr auf 50—60° wurde das *Trichlormethyl-3,5-dichlorphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_6H_2Cl_2(O\cdot POCl_2)\cdot CCl_3$, erhalten; wasserklare Kristalle aus Aceton, F. 102—104°; die Kristalle wurden an der Luft schnell matt; bildete beim Kochen mit W. die S. zurück. Beim Erhitzen des Trichlorids mit PCl_5 im Rohr auf 200° entstand ein Gemisch, dessen Hauptbestandteil wahrscheinlich 2,3,5-Trichlorbenzotrichlorid war. — Durch Erhitzen des Phenylesters oder des Chlorids unter vermindertem Druck wurde das *3,5-Dichlorpolysalicylid* (I.) gewonnen; weiſse Kristallkrusten aus Chlf., färbte sich bei 250° schwarzbraun, schm. nicht bis 300°; l. nur in Chlf. und Xylol; wurde durch sd. W. nicht verändert. — Beim Kochen der S. mit PCl_5 in Xyllsg. wurde das *3,5-Dichlorsalicylophosphorigsäuremonochlorid* (II.)

I. $\left[C_6H_2Cl_2\langle\begin{matrix}CO-\\O-\end{matrix}\right]_x$ II. $C_6H_2Cl_2\langle\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\rangle PCl$

erhalten; F. ca. 55°; Kp_{11}. 159°; riecht nach HCl, wird durch W. in die S. zurückverwandelt, addiert Cl.

II. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 3-Chlorsalicylsäure. (Mit **Richard Anspach.**) Das *o-Chlorsalicylsäurechlorid*, $C_6H_4ClO\cdot COCl$, entstand beim Erwärmen der in niedrigsd. PAe. suspendierten S. mit PCl_5; lange Nadeln aus PAe., F. 62—63°; sll. in Ä., Eg., Bzl., Chlf. und CCl_4, wl. in k. PAe. Es diente als Ausgangsmaterial für die weiteren Derivate. — *Methylester*, $C_7H_4O_2Cl\cdot CH_3$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 38°. Die Angabe VARNHOLTs (J. f. pr. Chem. [2] **36**. 24): F. 83°, beruht vermutlich auf einem Druckfehler. — *Äthylester*, $C_7H_4O_2Cl\cdot C_2H_5$. Flache Nadeln aus A., F. 21°; Kp. 269—270°; Kp_{12}. 147°. — *Anilid*, $C_7H_4O_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_5$. Silberglänzende Nadeln aus A.; F. 158,5—159°. — Durch Dest. des Chlorids unter stark vermindertem Druck oberhalb 100° wurde unter HCl-Entw. eine glasartige M. erhalten, die sich in Chlf. teilweise löste. Der l. Anteil bestand aus dem *3-Chlorsalicylid*, $(C_7H_3ClO_2)_4$ (?) (LIEBIGs Ann. **273**. 73); weiſses, voluminöses Pulver, aus Chlf. durch absol. A. gefällt, F. 206°. Den unl. Teil bildete das *3-Chlorpolysalicylid*, $(C_7H_3ClO_2)_x$, das auch allmählich aus dem Salicylid zu entstehen scheint; harte Krusten aus Xylol, F. 330°, l. in viel sd. Xylol. — Das durch Kochen der S. mit PCl_5 erhaltene *3-Chlorsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_7H_3O_2Cl_2P$, schm. bei ca. 65° u. sd. bei 150° unter 12,5 mm Druck. — Aus dem Phosphorigsäurechlorid und PCl_5 wurde das *3-Chlor-o-chlorcar-*

bonylphenyl-o-phosphorigsäuredichlorid, $C_6H_3Cl(O \cdot POCl_2) \cdot COCl$, gewonnen; Kp_{12}. 195 bis 196°; ist sehr empfindlich gegen W.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 5-Chlorsalicylsäure. (Mit **Richard Anspach**.) Die *5-Chlorsalicylsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 724) wurde nach dem Verf. von HÜBNER u. BRENKEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 174) in 65% Ausbeute erhalten. — *5-Chlorsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_7H_3O_3Cl_2P$; F. ca. 55—57°; Kp_{14}. 155—156°; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Aus der S. und PCl_5 in Lg. oder aus dem geschmolzenen Phosphorigsäurechlorid und PCl_5 entstand das *5-Chlorchlorcarbonylphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_7H_3O_3Cl_4P$; stark lichtbrechendes Öl, Kp_{12}. 183—184°; sehr empfindlich gegen W. — Die *5-Chlorcarboxylphenyl-o-phosphorsäure*, $C_6H_3Cl[O \cdot PO(OH)_2] \cdot COOH$, welche durch Einw. von W. auf das in A. gel. Chlorid dargestellt wurde, bildete ein bei 161—162° schm., weifses Pulver und gab beim Kochen mit W. 5-Chlorsalicylsäure. — Aus dem obigen Phosphorsäuredichlorid u. PCl_5 wurde bei 185—190° im Rohr das *5-Chlortrichlormethylphenylorthophosphorsäuredichlorid*, $C_6H_3Cl(O \cdot POCl_2) \cdot CCl_3$, erhalten, F. 59—60°, Kp_{15}. 197°. — Bei 60-stdg. Erhitzen des Trichlorids mit PCl_5 im Rohr auf 210—220° entstand das *2,5-Dichlorbenzotrichlorid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$; Kp_{12}. 150—160°; gab bei tagelangem Kochen mit W. die bei 149—150° schm. 2,5-Dichlorbenzoesäure.

IV. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 3,5-Dibromsalicylsäure. (Mit **Alfred Robitsek**.) Bei der Darst. der *3,5-Dibromsalicylsäure* (F. 223°) nach dem Verf. von LELLMANN und GROTHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1707) aus Salicylsäure u. Br in Eg. bildeten sich reichliche Mengen von Tribromphenol. — *Chlorid*, $C_6H_2OBr_2 \cdot COCl_2$. Gelbliche Kristallaggregate aus PAe.; F. 86,5°; ging beim Erwärmen mit W. in die S. über. — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Dibromsäure und PCl_5 im Rohr auf 100° entstand gleichfalls das Chlorid, ein Umsetzungsprod. mit $POCl_3$ wurde hierbei nicht erhalten. — *Methylester*, $C_7H_4O_3Br_2 \cdot CH_3$ (PERATONER, Gaz. chim. ital. **16**. 416); F. 149°; Kp_{12}. 181°. — *Äthylester*, $C_7H_4O_3Br_2 \cdot C_2H_5$ (FREER, J. f. pr. Chem. [2] **47**. 241), aus dem Chlorid und A. gewonnen; rhombische Tafeln aus A., F. 101°, Kp_{16}. 184°. — *Anilid*, $C_7H_3O_2Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadeln aus A., F. 139 bis 140°. — Bei 1-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dibromsäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 im Rohr auf 100° entstand das *Trichlormethyl-3,5-dibromphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_6H_2Br_2(O \cdot POCl_2) \cdot CCl_3$; Tafeln aus hochsd. PAe., F. 129—130°, werden an der Luft schnell matt. — Als Zwischenprod. ist bei dieser Rk. das 2-Oxy-3,5-dibrombenzotrichlorid anzunehmen. — Die *3,5-Dibromsalicylide*, $[C_6H_2Br_2(O—)(CO—)]_x$, wurden durch Erhitzen des Dibromsalicylsäurechlorids über seinen F. bei 12 mm Druck erhalten. Das glasige, hellbraune, in Chlf. u. sd. Xylol l. Reaktionsprod. gab bei der Fällung seiner Chlf.-Lg. mit A. ein Pulver von obiger Zus., das bei 220° glasig wurde und bei 230° schm., aber vermutlich nicht einheitlich war. Es wurde beim Liegen zum Teil unl. in A.; der unl. Anteil schm. oberhalb 230°. — Bei langsamem Erhitzen schm. das in Chlf. l. Prod. zunächst bei 230° und erstarrte dann zwischen 245—260° zu einer harten M., die nach dem Zerkleinern u. Waschen mit Chlf. ein weifses, nur in sd. Xylol swl. Pulver von obiger Zus. bildete und oberhalb 285° unter Zers. schm. — *3,5-Dibromsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_7H_2Br_2ClPO_3$, F. 75—76°; Kp_{12}. 210°; sehr empfindlich gegen W.; raucht an der Luft; zers. sich unter B. von Dibromsalicylsäure und addiert Cl.

V. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 3,5-Dijodsalicylsäure. (Mit **Alfred Robitsek** und **Fritz Schmitz**.) Die aus dem Methylester (Sanoform) dargestellte Dijodsalicylsäure schm. nach dem Umkristallisieren aus sehr verd. A. bei 220—230° unter Jodabscheidung. — Das aus der S. und PCl_5 in Bzl. bei 60° gewonnene *Chlorid* $C_7H_2J_2ClO_2$ kristal-

lisierte aus Lg. in gelben Kristallwarzen; F. 97—98°; war gegen W. ziemlich beständig; regenerierte beim Erwärmen mit W. die S. — Da auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen S. und PCl_5 auf 100° das Chlorid erhalten wurde, fand eine Einw. des $POCl_3$ auf das Chlorid nicht statt. — *Methylester*, $C_8H_6O_3J_2$, F. 110°; sd. bei 221° und 17 mm Druck unter teilweiser Zers. — *Äthylester*, $C_9H_8O_3J_2$. Glänzende, rhombische Blättchen aus A., F. 133°; zers. sich oberhalb 200° auch bei stark vermindertem Druck. — *Anilid*, $C_{13}H_9O_2NJ_2$, F. 173,5°. — Die *3,5-Dijodsalicylide*, $[C_6H_2J_2(O—)(CO—)]_x$, wurden durch Erhitzen des Chlorids über den F. bei 15 mm Druck erhalten und durch Chlf. getrennt. Aus der Chlf.-Lsg. wurden durch A. Flocken gefällt, die bei 100° Chlf. abgaben und in das *α-Dijodsalicylid* übergingen; wird bei 120° glasig, schm. gegen 145°; ll. in Chlf. u. Xylol; scheidet am Licht Jod ab. — Der in Chlf. unl. Anteil, das *β-3,5-Dijodsalicylid*, das sich reichlicher bei schnellem Erhitzen des Chlorids auf 150° bildete, wurde aus Xylol in weißen Kristallkrusten erhalten, F. 101°; swl. in Chlf. — 20 g S. und 21,2 g PCl_5 gaben bei 100° im Rohr das *Trichlormethyl-3,5-dijodphenyl-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_7H_3O_3Cl_5J_2P$; sternförmige Kristalle aus hochsd. PAe., F. 126°; regenerierte beim Kochen mit W. die S. — Beim Erwärmen der S. mit PCl_5 entstand das *3,5-Dijodsalicylophosphorsäurechlorid*, $C_7H_3O_5ClJ_2P$; grüngelbe, kristallinische M., F. 126°; auch unter vermindertem Druck nicht unzers. destillierbar; bildet mit W. leicht die S. zurück und addiert Cl.

VI. Nitro- und Nitrohalogensalicylsäurechloride. (Mit **Everhard Weber, Julius Sieben** u. **Richard Anspach.**) Die nach HÜBNER (LIEBIGs Ann. **195**. 46) dargestellte *3,5-Dinitrosalicylsäure*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)\cdot COOH$, gab beim Erwärmen mit PCl_5 und PAe. vom Kp. 40° das *Chlorid* $C_7H_3O_6N_2Cl$; Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 69—70°. Das Chlorid gab mit Methylalkohol oder A. die entsprechenden, bereits von CAHOURS (LIEBIGs Ann. **69**. 230. 235) dargestellten Ester, die sich auch beim Behandeln der aus Na-Malonsäuremethyl-, bezw. -äthylester und 3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid gewonnenen Reaktionsprodd. mit Methylalkohol, bezw. A. bildeten. — Beim Erhitzen des Chlorids über seinen F. entstand ein graugelbes Pulver von der annähernden Zus. eines *3,5-Dinitrosalicylids*. — *3-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(NO_2)(OH)\cdot COOH + H_2O$ (HÜBNER, l. c.), F. 125°; wasserfrei F. 144°. — *Chlorid*, $C_7H_4O_4NCl$, in PAe-Lsg. dargestellt; büschelförmig angeordnete Platten aus Bzl. + PAe.; F. 59—61°; gab beim Erwärmen mit W. die bei 125° schm. S. — Die bei 163° schm. *3-Nitro-5-chlorsalicylsäure*, $C_6H_3Cl(NO_2)\cdot COOH$, wurde aus einer Lsg. von 5-Chlorsalicylsäure in 6 Tln. Eg. und 5 Tln. rauchender HNO_3 in dem gleichen Volumen Eg. dargestellt. Das *Chlorid* wurde als gelbes, nicht vollkommen reines Öl erhalten und gab in rohem Zustande mit A. den von SMITH u. PEIRCE beschriebenen *Äthylester*, $C_9H_8O_5ClN$, F. 90—91°. — *3-Nitro-5-bromsalicylsäurechlorid*, $C_7H_3O_4NClBr$. Gelbe Kristalle aus PAe. + etwas Bzl., F. 56,5°. — *5-Nitro-3-bromsalicylsäurechlorid*, $C_7H_3O_4NClBr$. Kristalle, F. 95—96°. (LIEBIGs Ann. **346**. 300—40. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf Methylsalicylsäuren, 2-Oxyuvitinsäure und α-Oxy-β-naphtoesäure.* I. o-Kresotinsäure oder 3-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit **Ernst Schroeder, Everhard Weber** u. **R. Anspach.**) *o-Kresotinsäurechlorid, 3-Methylsalicylsäurechlorid*, $CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot COCl$, in niedrigsd. PAe. dargestellt; F. 27—28°; sehr zersetzlich. — Beim Erhitzen des Chlorids mit dem 3-methylsalicylsauren Ag und Ä. auf 100° entstand *o-Kresotid* (vgl. Einleitung). — *o-Kresotinsaures Ag*, $C_8H_7O_3Ag$. Weißes, körniges Pulver, schwärzt sich am Licht. — *Methylester*, $C_9H_{10}O_3$ (PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2939; HÜBNER, Monatshefte f. Chemie **15**. 757), aus dem Chlorid u. Methylalkohol dargestellt; angenehm

riechende Fl., Kp_{760}. 232°; Kp_{12}. 111°. — *Äthylester* (PINNER, HÜBNER), Kp_{760}. 242°. — *Amid*, $C_8H_9O_2N$, aus dem Chlorid und NH_3 in Ä. erhalten; schwach gelbe Nadelbüschel aus Äther, mattglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 112°. — *Anilid*, $C_{14}H_{13}O_2N$. Nadelbüschel aus Ä., F. 123°. — *Piperidid*, $C_{13}H_{17}O_2N$. Monosymm. Kristalle aus verd. A., F. 53°. — Das aus dem Chlorid u. PCl_5 in sd. Xylol dargestellte *3-Methylsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_8H_8O_3ClP$, schm. bei 36—37° u. sd. bei 143,6—144° unter 14 mm Druck. — Bei gelindem Erwärmen des Phosphorigsäurechlorids mit PCl_5 oder aus dem geschm. Chlorid u. trockenem Cl entsteht das *3-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_7H_6(O \cdot POCl_2) \cdot COCl$; Fl., Kp_{12}. 185,6—186,2, zers. sich an feuchter Luft. Beim Erhitzen des Trichlorids mit PCl_5 auf 165—170° spaltet sich HCl ab; wahrscheinlich tritt hierbei Cl substituierend in die Seitenkette ein. — Das aus dem Phosphorigsäurechlorid und Br erhaltene *3-Methylsalicylophosphorigsäurechloridbromid* war ein sehr zers. Öl vom Kp_{15}. 200 bis 202°, gab mit NaOH die 3-Methylsalicylsäure und stellte wahrscheinlich ein Gemisch der Verb. $C_7H_6(OPOClBr) \cdot COBr$ und $C_7H_6(O \cdot POBr_2) \cdot COCl$ vor. — Aus 3-Methylsalicylsäure (1 Mol.-Gew.) und PCl_5 (2 Mol.-Gew.) in CCl_4 wurde bei gelindem Erwärmen das *3-Methyl-1-trichlormethylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_8H_6Cl_5PO_2$, dargestellt; prismatische Tafeln aus Ä.; F. 80°, Kp_{12}. 199,4—199,8°; sehr zers. — Aus dem Trichlorid in äth. Lsg. und W. bildet sich die *3-Methyl-1-carboxylphenyl-2-o-phosphorsäure*, $C_8H_9O_6P$; kristallinisch; F. 148—149°.

II. m-Kresotinsäure oder 4-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit **Ernst Schroeder**.) *4-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_8H_6O_3Cl_3P$. Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Fl.; Kp_{12}. 184,6—185,4°, zers. sich an feuchter Luft. — Bei der Dest. des Dichlorids mit wasserfreier Oxalsäure unter vermindertem Druck wurde der *4-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-m-phosphorsäureester*, $C_7H_5(O \cdot PO_2) \cdot COCl$; tafelförmige Kristalle aus Ä., F. ca. 77°; Kp_{14}. 195,4—196,2° gebildet. — *4-Methyl-1-carboxylphenyl-2-o-phosphorsäure*, $C_8H_9O_6P$; F. 150°. — Das aus 4-Methylsalicylsäure und $POCl_3$ in sd. Xylol dargestellte *4-Methylsalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_8H_8O_3ClP$, bildete eine weiße Kristallmasse; F. 45°; Kp_{12}. 150—151°. — Beim Erwärmen dieses Chlorids mit PCl_5 oder bei der Einw. von Cl auf das geschmolzene Chlorid entstand das oben beschriebene *Dichlorid*, $C_8H_6O_3Cl_3P$. — *4-Methylsalicylophosphorigsäurechloriddibromid*, $C_8H_6O_3ClBr_2O_3$. Schwer bewegliche Fl., Kp_{12}. 202—203°; färbt sich bald gelblich und ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich.

III. p-Kresotinsäure oder 5-Methylsalicylsäure und die Chloride des Phosphors. (Mit **Ernst Schroeder**.) Das nach den 3 für die entsprechende Verb. der 4-Methylsalicylsäure angegebenen Verff. bereitete *5-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-o-phosphorsäuredichlorid*, $C_8H_6O_3Cl_3P$, war eine stark lichtbrechende Fl. vom Kp_{12}. 185° und regenerierte beim Kochen mit W. in die S. — *5-Methyl-1-chlorcarbonylphenyl-2-m-phosphorsäureester*, $C_8H_6O_4PCl$, aus dem Dichlorid und Oxalsäure erhalten; Tafeln aus Ä., F. 88°; Kp_{14}. 185—186°. — *5-Methyl-1-carboxylphenyl-2-o-phosphorsäure*, $C_8H_9O_6P$, weiße Kristallmasse, F. 139,5—140,4°. — *5-Methysalicylophosphorigsäurechlorid*, $C_8H_8O_3ClP$. F. ca. 61°, Kp_{12}. 145,6—146,4°; sehr zers. — *5-Methylsalicylophosphorigsäurechloriddibromid*, $C_8H_6O_3ClBr_2P$. Schweres, in einer Kältemischung erstarrendes Öl; Kp_{15}. 205—207°; sehr zers.; regenerierte beim Kochen W. in die S.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf 2-Oxyuvitinsäure. (Mit **Alfred Robitsek**.) *2-Oxyuvitinsäuredichlorid*, $C_6H_2(CH_3)^3(OH)^2(COCl)_2^{1,5}$. Nadeln aus hochsd. PAe., Nadelbüschel aus Bzl., F. 67—68°; zers. sich beim Erwärmen auch unter stark vermindertem Druck; ist an der Luft ziemlich beständig; bildet beim Erwärmen mit W. die S. zurück. — *Methylester*, $C_{11}H_{12}O_6$ (JACOBSEN, LIEBIGs Ann. **206**. 192). Nadeln aus Methylalkohol, F. 132°.

— *Äthylester*, $C_{12}H_{16}O_5$. Nadeln aus Lg.; F. 62°. — *Anilid*, $C_{21}H_{19}N_3O_3$. An der Luft rasch verwitternde Prismen aus Aceton, F. 238°. — Beim Kochen der Oxyuvitinsäure mit $POCl_3$ wurde ein farbloses, dickflüssiges, sehr hygroskopisches Öl erhalten, das sich unter vermindertem Druck nicht unzers. destillieren liefs. Aus seiner Lsg. in Chlf. wurde es durch PAe. als Harz gefällt und regenerierte mit W. die S.

V. **Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Oxy-β-naphtoesäure.** (Mit **Everhard Weber** u. **Karl Runkel.**) (Vgl. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1966; **21**. 1186.) Die *α-Oxy-β-naphtoesäure*, $C_{10}H_6(OH)\cdot COOH$, welche durch Reinigen des Handelsprod. über das NH_4-Salz gewonnen wurde, schm. bei 191—192° (F. 187° nach SCHMITT, BURKARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2699). — Das aus molekularen Mengen S. u. PCl_5 in PAe. + Chlf. dargestellte *Chlorid*, $C_{10}H_7O_2Cl$, kristallisierte aus PAe. in gelben, bei 85—86° schm. Nadeln. — *Amid*, $C_{11}H_9O_2N$. Gelbe, körnige, bei 202° schm. Kristalle aus Amylalkohol. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Seidenglänzende Kristalle aus A.; F. 154°. — Über die Einw. von PCl_5 auf *β*-Oxy-*α*-naphtoesäure vgl. RABE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 392). — In den Schlufsbetrachtungen stellt der Vf. die bei der Einw. der Chloride des P auf Phenolcarbonsäuren gewonnenen Resultate systematisch zusammen. — Die B. freier Phenolcarbonsäurechloride aus in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierten o-Phenolcarbonsäuren ist durch die Annahme einer schützenden Wirkung zu erklären, die der o-Substituent dem Phenolhydroxyl vor dem Angriff des $POCl_3$ gewährt. Die Beständigkeit der Säurechloride gegen $POCl_3$ führt der Vf. nicht auf eine sterische Hinderung, sondern auf den Einfluſs zurück, den das H-Atom des Phenolhydroxyls auf das Cl-Atom der COCl-Gruppe ausübt; zwischen diesen beiden Atomen ist vielleicht eine Bindung zweiter Ordnung anzunehmen (vergl. ANSCHÜTZ, Z. f. Elektroch. **10**. 580). (LIEBIGS Ann. **346**. 341—81. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf freie Phenolcarbonsäurechloride.* Phenolcarbonsäurechloride, bei denen die zweite o-Stellung neben dem Phenolhydroxyl substituiert ist, reagieren nicht mit $POCl_3$, spalten aber leicht HCl unter Salicylidbildung ab. Der Vf. hat geprüft, ob die letztere Rk. unter dem Einfluſs von $AlCl_3$ so leicht eintrat, daſs die Ketonbildung aus den Chloriden und Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ ausbleibt. Er erhielt bei seinen Verss. mit 3,5-dihalogensubstituierten Salicylsäuren die entsprechenden o-Oxybenzophenone; die $AlCl_3$-Rk. wird also durch das Phenolhydroxyl nicht gestört.

(Mit **Jeff Henry Shores.**) Bei 3—4-stdg. Erwärmen von 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid und Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ wurde das *3,5-Dichlor-2-oxybenzophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$, erhalten; gelbe Nadeln aus h. A., F. 116°; ll. in Bzl. u. h. A.; swl. in h. W. mit schwach gelber Farbe. Aus der roten Lsg. in NaOH wird das Oxyketon durch CO_2 gefällt. — Aus dem Oxyketon in sd. A. und etwas mehr als 2 Mol.-Geww. Phenylhydrazin wurde das *3,5-Dichlor-2-oxybenzophenonphenylhydrazon*, $C_{19}H_{12}OCl_2(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$, dargestellt; gelbe, sternförmig verwachsene Nädelchen aus A.; F. 186°; unl. in W. — Beim Eindampfen der Mutterlaugen des Phenylhydrazons unter vermindertem Druck schied sich das *3,5-Dichlor-2-oxybenzophenonphenylhydrazonphenylhydrazonium*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_2Cl_2\cdot ONH_3\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus; lange, wollige Nadeln aus Bzl., schm. zwischen 80 u. 100°; ll. in Bzl., Ä., Aceton u. Chlf., weniger in k. A., wl. in PAe. — *Oxim*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2OCl$, aus dem Oxyketon und Hydroxylaminchlorhydrat in h. A.; hellgelbe Nädelchen aus h. W., F. 196°; ll. in h. W. — Durch 3%ig Na-Amalgam wurde das Oxyketon in alkoh. Lsg. zum *3,5-Dichlor-2-oxybenzhydrol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2OCl_2$, reduziert; Nadeln aus PAe., F. 94°.

(Mit **Emanuel Löwenberg.**) Aus 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid, Bzl. u. $AlCl_3$ bei 80° entstand das *3,5-Dibrom-2-oxybenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2Br \cdot OH$; gelbe Nadeln aus A., F. 129—130°; ll. in Lg., Ä., A. u. Eg., unl. in W. Aus der gelbgrünen Lsg. in NaOH wird das Oxyketon durch CO_2 gefällt. — Aus dem Oxyketon und Phenylhydrazin in sd. A. wurde zunächst das stabile Hydrazon u. durch Einengen der Mutterlaugen das labile Hydrazon erhalten. — *Stabiles Hydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2Br_2$. Gelbe, rhombenförmige Kristalle aus verd. A., F. 176—177°. — *Labiles Hydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2Br_2$. Weiſse Kristalle, schm. bei 143°, erstarrt dann wieder, um bei 176° (F. der stabilen Verb.) von neuem zu schm.; sll. in A., Aceton, Chlf. und Eg. — Mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Na_2CO_3 in konz., wss. Lsg. gab das Keton in absol. A. das *labile Oxim*, $C_{13}H_9O_2NBr_2$; Nadeln aus Bzl. oder Chlf., F. 175°, ll. in A., Aceton u. Eg., etwas schwerer l. in Bzl. und Chlf., swl. in PAe. und W.; wird aus seiner Lsg. in NaOH durch CO_2 gefällt. — Beim Erhitzen über seinen F. ging die labile Modifikation in das *stabile Oxim*, $C_{13}H_9O_2NBr_2$, über; F. 199—201°.

(Mit **Fritz Schmitz.**) Aus 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid, Bzl., CS_2 und $AlCl_3$ wurde bei 50° das *3,5-Dijod-2-oxybenzophenon*, $C_{13}H_8O_2J_2$, dargestellt; goldglänzende Nadeln aus A.; F. 116°. — *Oxim*, $C_{13}H_9O_2NJ_2$, aus dem Keton und Hydroxylaminchlorhydrat in sd., 90%ig. A., schwach gelbe Nadeln aus Eg.; F. 127°, ll. in A., wl. in W. (Liebigs Ann. **346**. 381—91. 12/5. [25/1.] Bonn. Chem. Inst.)

Schmidt.

Gilbert Thomas Morgan und **Frances Mary Gore Micklethwait**, *Die Residualaffinität des Cumarins bei der Bildung der Oxoniumsalze. Cumarin* löst sich viel leichter in konz. HCl als in W., und die stark saure Lsg. liefert ein kristallinisches Chloroplatinat, $4C_9H_6O_2, H_2PtCl_6, 4H_2O$, das mit W. dissociiert. *6-Aminocumarin*, *Äthyl-6-aminocumarin*, *Dimethyl-6-aminocumarin* und die entsprechenden quaternären Basen liefern, wie andere aromatische Amine Chloroplatinate, Bromoplatinate und Chloroaurate vom normalen Typus, während die *Acylderivate* des 6-Aminocumarins, in denen die salzbildende Kraft des Stickstoffatoms aufgehoben ist, ebenso wie das Cumarin selbst Chloroplatinate liefern, die mehr an organischem Bestandteil enthalten. — *Acetyl-6-aminocumarin* liefert z. B. ein Chloroplatinat, $4(C_7H_6O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3), H_2PtCl_6, 4H_2O$. Cumarin löst sich leicht in jodhaltiger rauchender HJ-Säure und liefert bronzegrüne Nadeln eines Jodhydratperjodids, $4C_9H_6O_2, HJ, J_2$. Bezüglich der hypothetischen Betrachtungen über die mögliche Konstitution der Additionsverbb. muſs auf das Original verwiesen werden. — *Cumarin*chloroplatinat, $4C_9H_6O_2, H_2PtCl_6, 4H_2O$. Gelbe Nadeln aus stark salzsaurer Lsg. — Cumarinchloroaurat, $4C_9H_6O_2, HAuCl_4, 4H_2O$. Gelbe Kristalle. F. ca. 48—51°. Zers. sich bei 100—120° unter Abgabe von H_2O u. HCl. — Cumarinbromoplatinat konnte nicht analysenrein erhalten werden. — *6-Aminocumarin*chloroplatinat, $(C_9H_6O_2 \cdot NH_2)_2H_2PtCl_6$. Gelber, kristallinischer Nd. — *6-Cumaryltrimethylammonium*bromoplatinat, $[C_9H_6O_2 \cdot N(CH_3)_3]_2PtBr_6, 2H_2O$. Orangerote Prismen. Gibt bei ca. 110° W. ab. F. ca. 218—220°. — *Acetyl-6-aminocumarin*chloroplatinat, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_5O_2)_4H_2PtCl_6, 4H_2O$. Hellgelber, kristallinischer Nd. Gibt bei 115° W. ab u. zers. sich bei höherer Temperatur. Dissociiert mit W. — Acetyl-6-aminocumarinchloroaurat, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_5O_2)_2, HAuCl_4, 2H_2O$. Gelber, pulveriger Nd. — *Propionyl-6-aminocumarin*, $C_{12}H_{11}O_3N$. Aus 4 g Aminocumarin in Propionsäure beim Kochen mit Propionsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus W. F. 186—188°. — Das Chloroplatinat ist sll. in HCl. — *Cumarinjodhydratperjodid*, $C_{18}H_{24}O_6, HJ, J_2$. Dunkelgrüne Nadeln. Dissociiert mit W. — *Acetyl-6-aminocumarinjodhydratperjodid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_5O_2, HJ, J_2$. Dunkelbraune Kristalle. — Cumarinkobalticyanid, $3C_9H_6O_2, H_3CO(CN)_6, 3H_2O$. Weiſser, kristallinischer Nd. aus Cumarin und Kaliumkobalticyanid in stark salzsaurer Lsg. Gibt bei 110° W. und HCN ab.

Dissociiert mit W. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 131—32. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 863—72. Mai. London. Royal College of Science.) POSNER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 79. Abhandlung. *Über Verbindungen der Cyklohexanonreihe.* I. Vergleichende Beobachtungen über das Verhalten von 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyklomethylhexanon. Die drei Ketone haben, wenn auch nicht ganz gleichen, so doch ähnlichen Geruch, ihre KpKp. steigen proportional mit der Entfernung von $CH_2 : CO$ ein wenig an, während ihre DD., welche bei 1,3- u. 1,4-Methylhexanon ziemlich zusammenfallen, bei 1,2-Methylhexanon aber höher liegt, als bei den Isomeren, merkliche Differenzen zeigen. 1,2-Methylhexanon erstarrt bei niederer Temperatur (CO_2 + Ä.) leicht kristallinisch, während die Isomeren bei derselben Temperatur flüssig bleiben. Alle drei Ketone lösen sich leicht und klar in konz. HCl; bleiben diese Lsgg. etwa 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die des 1,2-Methylhexanons wenig verändert, die des 1,3-Methylhexanons ist kristallinisch erstarrt (HCl-Verb. des bicyklischen Ketons) und die des 1,4-Methylhexanons hat ein öliges Kondensationsprod. abgeschieden, das aber nicht freiwillig erstarrt. Mit Benzaldehyd kondensiert sich, in alkal. Lsg., 1,2-Methylhexanon zu einem hellgelb gefärbten Öl (Monobenzylidenverb.?), 1,3- u. 1,4-Methylhexanon geben damit schnell tiefgelb gefärbte Dibenzylidenverbb. — *1,2-Methylhexanon.* Nach SABATIER dargestellt; Kp. 164—165°, D^{20}. 0,926, n_D^{20} = 1,4493. Gibt außer dem kristallisierten *Oxim*, F. 43—44°, auch ein flüssiges, wahrscheinlich stereoisomeres. Das durch Einw. von H_2SO_4 entstehende *Isoxim*, Nadeln oder Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 90 bis 91°, ist sll. in Chlf. und W.; seine Konfiguration bleibt noch zu ermitteln. — *1,4-Methylhexanon.* Nach SABATIER dargestellt; Kp. 169—171°, D^{20}. 0,914, n_D^{20} = 1,44345. Die sehr charakteristische, in alkal. Lsg. entstehende *Dibenzylidenverb.* $C_7H_8O(:CH \cdot C_6H_5)_2$ bildet lebhaft gelb gefärbte Kristalle (aus A.), F. 98—99°. Das nur langsam erstarrende *Oxim*, Kp_{14}. etwa 114°, F. 37—39°, ist selbst in Lg. sll.; bei der Umlagerung mit konz. H_2SO_4 liefert es neben einem in Ä. unl. Prod. ein sll. *Isoxim*, das bisher nicht kristallisiert erhalten wurde, dessen Chlorhydrat aber aus äth. Lsg. durch HCl-Gas fest ausfällt.

II. Konstitutionsbest. der Isoxime des 1,3-Cyklomethylhexanons. Nachdem die Erfahrung gemacht worden war, daß die bei der hydrolytischen Ringsprengung der Isoxime entstehenden Aminosäuren sich unter geeigneten Bedingungen meist glatt zu Dicarbonsäuren mit gleichem C-Gehalt oxydieren lassen, lag es nahe, diese Rk. auch auf die isomeren Isoxime des 1,3-Cyklomethylhexanons anzuwenden. Es hat sich dabei ergeben, daß dem bei 104—105° schm. α-Isoxim Formel I. zukommt, denn das aus ihm durch Aufspaltung mit HCl entstehende Aminosäurechlorhydrat läßt sich in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ zu β-Methyladipinsäure oxydieren. Die Konstitution des schwer in einwandfrei reinem Zustande darstellbaren β-Isoxims wurde in der Weise ermittelt, daß das durch Aufspaltung mittels HCl erhältliche Chlorhydrat der Aminosäure mit Hilfe von $NaNO_2$ in die Oxysäure umgewandelt und diese, nach Trennung von ungesättigten SS., mit CrO_3 oxydiert wurde; dabei ergab sich neben Dicarbonsäuren eine Ketosäure $C_6H_{10}O_3$, Semicarbazon, F. 177°, die sich als γ-Acetylbuttersäure charakterisieren ließ. Dem β-Isoxim ist also Formel II. zuzuerteilen.

I. $CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$— > CO

II. $CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$— > NH

III. $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ / $CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2$

III. Isoxime aus Trimethylcyklohexanonen. Wenn man die Oxime des *Methyl-(1)-dimethyl-(3,3)-cyklohexanons-(5)* (*Dihydroisophorons*) III. und des *Methyl-*

(1)-dimethyl-(3,3)-cyklohexanons-(6) IV. isomerisiert, so lassen sich aus jedem zwei isomere Isoxime mit heterocyklischem Siebenring, Va. u. b. aus III., VIa. u. b. aus

IV. $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ / $C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2$

Va. $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ / $CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2$

Vb. $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ / $CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2$

VIa. $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ / $NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2$

VIb. $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ / $CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2$

IV., erwarten. Alle vier Verbb. haben isoliert werden können; die höher schm. und zugleich schwerer l. Modifikation ist auch hier als *α*-, die andere als *β*-Verb. bezeichnet worden. Die Umlagerung des bei 84° schm. Dihydroisophoronoxims geschah durch vorsichtiges Erwärmen mit H_2SO_4; das rohe Isoxim wurde durch Kristallisation aus W. unter Zusatz von etwas Methylalkohol in einen wl. Anteil, Kristalle (aus Ä. + Lg.), F. 111—112° (*α*-Verb.), und einen ll. (*β*-Verb.), Kristalle (aus Lg. + Ä.), F. 82—84° zerlegt; die Trennung läfst sich auch durch Digestion des rohen Isoxims mit 2 Tln. kaltem Lg. bewirken.

Das bei 108—109° schm. Oxim des isomeren Trimethyl-(1,3,3)-hexanons-(6) liefert aufser dem schon bekannten (*α*-)Isoxim, F. 115—116° (LIEBIGs Ann. **324**. 107; C. **1902**. II. 1201) gleichzeitig eine leichter l., bei 106—108° schm. *β*-Verb.

IV. Isomerieerscheinungen bei den vom 1,3-Methylcyklohexanon ableitbaren Basen, mitbearbeitet von **Karl Hüttner** u. **Johannes Altenburg**. 1,3-Methylhexanon weist eine analoge Stellung des Carbonyls zu dem die CH_3-Gruppe tragenden asymmetrischen C-Atom wie Menthon auf; die durch dieses beim Menthon bedingten Isomerieverhältnisse müssen sich auch beim 1,3-Methylhexanon wiederfinden, wenn dessen CO in $CHNH_2$ umgewandelt wird. Das durch Reduktion des *β*-Methylcyklohexanonoxims darstellbare *β*-Methylcyklohexylamin darf als eine im wesentlichen einheitliche Verb. betrachtet werden; dagegen war anzunehmen, dafs die NH_4-Formiat-Methode auch in diesem Falle die Gewinnung isomerer Basen erlauben würde. Hier traten aber Komplikationen ein insofern als bei der Umsetzung mit NH_4-Formiat neben primärer auch viel sekundäre Base gebildet wird; diese sekundäre Base, die recht glatt bei der Umsetzung von NH_4-Formiat mit Cyklomethylhexanon nach dem kürzlich veröffentlichten Verf. (LIEBIGs Ann. **343**. 65; C. **1906**. I. 357) bildet, besteht, wie sich jetzt herausgestellt hat, aus einem Gemisch physikalisch isomerer Basen, von denen die eine leicht, die andere schwer in reiner Form abscheidbar ist. Beide Basen, die denselben Kp. 273° haben, lassen sich dadurch trennen, dafs man die über Na destillierte Base in trockenem Ä. löst und mit unzureichender Menge wasserfreier Ameisensäure unter guter Kühlung fällt; das ausfallende Salz ist dasjenige des *α*-Cyklodimethylhexylamins. Die *α*- und *β*-Verb. unterscheiden sich weiterhin dadurch, dafs *α*-Dimethylhexylamin sich mit W. zu einem Hydrat, Kristalle (aus verd. A.), F. 46—48° (Wasserabspaltung) vereinigt, während die *β*-Base diese Eigenschaft nicht zeigt. Im übrigen besitzen die bisher gewonnenen Verbb. der *α*-Reihe, die verhältnismäfsig leicht rein darstellbar sind, stärkeres Drehungsvermögen als die der *β*-Reihe, die schwieriger rein zu erhalten sind, so dafs die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs in dem ursprünglichen Basengemisch mehr als zwei Modifikationen enthalten sind. — *Benzoylverb. der α-Base*, $(C_7H_{13})_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. aus 2 Mol. Base in trockenem Ä. und 1 Mol. Benzoylchlorid; Tafeln (aus A.), F. 141°, $[\alpha]_D = -34{,}646°$ (in Ä.; $p = 6{,}9$, $t = 20°$). — *Benzoylverb. der β-Base*. Kristalle (aus Essigester + Lg.), F. 151°, $[\alpha]_D = -11{,}877°$ (in A.; $p = 7{,}854$, $t = 23°$). — *Nitrosoverb. der α-Base*, $(C_7H_{13})_2N\cdot NO$. B. aus dem Chlorhydrat der Base und $NaNO_2$ in wss. Lsg.; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 83—84°, $[\alpha]_D = -34°$ (in Ä.; $p = 11{,}114$, $t = 20°$). — *Nitrosoverb.*

der β-Base. Kristallisiert schlecht; F. zwischen 62 u. 70°. Drehungsvermögen gerin
als das der α-Verb. — *Phenylcarbamid der α-Base,* $(C_7H_{13})_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F.
bis 176°. — *Phenylcarbamid der β-Base.* F. 137—138°. Auch diese Verb. bes
geringeres Drehungsvermögen als die α-Verb. (LIEBIGs Ann. **346**. 249—65. [14
Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 80. **Abhandlu**
Über Isocarvoxim und die Konstitution des Carvolins, nebst Bemerkungen über
Isomerisationsverlauf bei Oximen. (Im experimentellen Teil mitbearbeitet von H
mann **Lautsch.**) Behandelt man Carvoximhydrochlorid oder -hydrobromid
alkoh. Alkali, so gelangt man, wie H. GOLDSCHMIDT u. KISSER zuerst beobach
haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2073; **22**. 3104; **26**. 2085), zum sog. *Isocarvox*
von dem man hinsichtlich der Konstitution nur weifs, dafs es als Oxim ei
bindungsisomeren Carvons betrachtet werden mufs. Berücksichtigt man den U
stand, dafs Isocarvoxim stets optisch inaktiv auftritt, so hat man nur noch die W
zwischen den Formeln I. und II.; die Bildungsweise des Isocarvoxims aus Hyd
chlorcarvoxim u. die schon von V. BAEYER beobachtete Tatsache, dafs Isocarvo
in äth. Lsg. mit HCl behandelt wieder in Hydrochlorcarvoxim übergeht, mac
Formel I. für das Isoxim bei weitem am wahrscheinlichsten, jedoch ergibt
aus den weiterhin geschilderten Verhältnissen, dafs die semicyklische Bindung
leicht durch Addition von H_2O gel. werden u. dann H_2O-Abspaltung in dem Si
erfolgen kann, dafs jedenfalls intermediär eine Verb. der Formel II. auftritt.

Erwärmt man Isocarvoxim mit verd. H_2SO_4, so bilden sich unter geeigneten
dingungen 40% einer Base, die GOLDSCHMIDT *Carvolin* genannt hat, und di
Base entsteht auch dann, wenn man das Oxim mit Oxalsäurelsg. kocht. Das C
volin ist, wie sich jetzt herausgestellt hat, eine aromatische Base, und zwar in
Isopropylgruppe hydroxyliertes Oxycarvakrylamin III. Diese Umwandlung
Isocarvoxims gewinnt an Interesse, wenn man sie mit der vom Vf. früher
wirkten Isomerisation von Carvoxim zu Aminothymol vergleicht, das sich vom O
carvakrylamin nur durch die relative Stellung der OH-Gruppe unterscheidet.
dieser Tatsache sieht Vf. einen wichtigen Fingerzeig hinsichtlich des Mechanism
nach dem die Isomerisation erfolgt. Beim Isocarvoxim verläuft sie in der We
dafs die Verb. I. unter H_2O-Aufnahme und -Abspaltung nach der Ringseite hin
das Isomere von der Formel II. übergeht, gleichzeitig findet durch Austritt
Hydroxyl des Oxims mit dem tertiären H-Atom des Isopropyls Ringschlufs zu ein
unbeständigen Stickstoff-Kohlenstoffring statt, der unter Wasseraufnahme sich sc
im Entstehungszustande aufspaltet; dabei entsteht die Pseudoform der aromatisc
Base, die sich sofort zu Oxycarvakrylamin umlagert. Beim Carvoxim kann
Umlagerung nicht analog verlaufen, weil ein tertiäres Isopropyl-H-Atom nicht
handen ist; aber zur intermediären B. eines labilen Stickstoff-Kohlenstoffringes
es auch hier kommen, wenn das OH des Oxims mit p-ständigem Wasserstoff
Ringes austritt.

Man kann diese Art der Betrachtung aber auch auf die eigentlichen BE
MANNschen Umlagerungen anwenden; man gelangt zu einer ganz einheitlichen A
fassung aller dieser Umlagerungen, wenn man als erste Phase der Rk. die in
mediäre B. eines N-haltigen Ringes annimmt, der in zweiter Phase in ande
Richtung, als er entstanden ist, und zwar unter B. eines unter den gegebenen
dingungen stabileren Systems wieder gelöst wird. Bei der Umlagerung unter
wendung von PCl_5 würde natürlich nicht H_2O, sondern HCl die Ringsprengu
übernehmen.

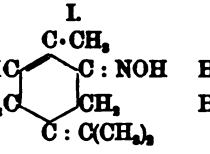
Die intermediäre Ringbildung und damit die Art der Isomerisation wird un

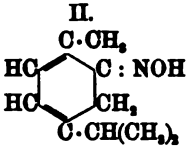
ständen aber auch etwas abweichend verlaufen können; das zeigt sich gerade den hydrierten Benzolringen.

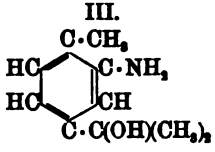
Sind ferner von einem Oxim die Syn- u. Antiform existenzfähig, und die Bedingungen zur H_2O-Abspaltung nach beiden Seiten des Moleküls — von der : NOH-Gruppe aus betrachtet — annähernd gleich günstige, so wird man auch 2 Isoxime erhalten; das erklärt z. B. die B. mehrerer Isoxime aus 1,3-Methylhexanonoxim, während aus dem analog gebauten Menthonoxim bisher nur ein Isoxim gewonnen worden ist.

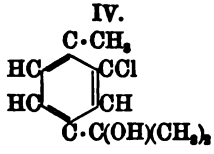
Als Ausgangsmaterial für die Darst. von *Isocarvoxim* diente das bei 116° schm. Dihydrobromcarvoxim, das aus d-Carvoxim in Eisessiglsg. mittels Eisessig-HBr erhalten u. durch Erwärmen mit Na-Methylat entbromt wurde; nach entsprechender Reinigung schm. das Isocarvoxim bei 143—144°, hat Kp_{12}. 157—159° u. ist optisch inaktiv. In trocknem Lösungsmittel geht es durch HCl in i-Hydrochlorcarvoxim, F. 125,5°, über; mit Brom gibt es in Eisessiglsg. ein undeutlich kristallinisches *Dibromadditionsprod.*, $C_{10}H_{15}ONBr_2$, F. 126—127° (Zers.), in Chloroformlsg. dagegen ein gut kristallisierendes *Tetrabromid*, $C_{10}H_{15}ONBr_4$, F. 134—135°.

Carvolin bildet sich immer neben Carvakrol, wenn Isocarvoxim mit verd. SS., bes. Essig- und Oxalsäure, gekocht wird; in bester Ausbeute erhält man es, wenn man nur kleine Substanzmengen auf einmal verarbeitet und die Umlagerung durch wenig verd. H_2SO_4 (3—4%ig.) bewirkt. Farblose Nadeln oder Prismen (aus Ä. + Lg.) färben sich beim Liegen an der Luft nicht verändern, F. 94°, Kp. 289—290° (unkorr.), Kp_{12}. 158—163°; nicht flüchtig mit Wasserdampf. Chlorhydrat, F. 189—190°. Liefert beim Kochen mit rauchender HJ Carvakrylamin; läßt sich glatt diazotieren, u. das Diazoverb. läßt sich mit Phenolen zu schön getönten Farbstoffen kuppeln, beim Kochen mit W. geht sie in das dem Carvolin entsprechende Oxyphenol über. Setzt man das Chlorid des Diazocarvolins mit Cuprochlorid und konz. HCl um, so erhält man das dem Carvolin entsprechende *Oxychlorid*, $C_{10}H_{11}(OH)Cl$ (IV.), F. 50—51°,

I. 

II. 

III. 

IV. 

Kp. 245—249°, Kp_{12}. 120—124°; in Chloroformlsg. reagiert es lebhaft mit PCl_5 unter HCl-Entw. u. B. eines öligen Dichlorids, Kp. 230—234°. Erwärmt man das Oxychlorid vorsichtig mit einer mit verd. H_2SO_4 versetzten Lsg. von CrO_3 in Eg., so wird es zum *p-Acetyl-o-chlortoluol*, C_9H_9OCl, oxydiert, F. 45—46°, Kp. 250—254°; Semicarbazon, F. 237—238°; Oxim, F. 96—97°; das acetophenonähnlich riecht und durch Hypobromitlsg. in *o-Chlor-p-toluylsäure*, Nadeln (aus verd. A.), F. 200—201°, übergeführt wird. (Liebigs Ann. **346**. 266—85. [14/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese der Terpene. VII. Teil. Eine Synthese des tertiären Menthols (p-Menthanols-4) und des inaktiven Menthens (Δ¹-p-Menthens).* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. I. 237.) *Bromhexahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{12}O_2Br$. Aus Hexahydro-p-toluylsäure, PCl_5 und Brom bei 100°. Sternförmige Kristallaggregate aus PAe. F. 109°; ll. in Ä., Bzl., A. u. Chlf.; swl. in PAe. Läßt man diese S. in alkal. Lsg. drei Tage stehen, so geht sie über in ein Gemisch von *α-Hydroxyhexahydro-p-toluylsäure* und *Δ¹-Tetrahydro-p-toluylsäure*. Letztere S. $C_8H_{12}O_2$ scheidet sich aus und wird durch Umkristallisieren aus PAe. in farblosen Prismen vom F. 134° erhalten. Die *α*-Hydroxyhexahydro-p-toluylsäure, $C_8H_{14}O_3$, wird durch Ausäthern der wss. Lsg. gewonnen

und kristallisiert aus W. in Platten vom F. 130—132°; ll. in Ä. und A.; swl. in k. W. — $C_8H_{13}O_3Ag$. Kristallinischer Nd. — Ba-Salz. Farblose Nadeln aus W. — Ca-Salz. Kristalle aus W.; sll. — Cu-Salz. Blauer Nd. — Pb- u. Zn-Salz. Weiße Ndd. — Trägt man die Hydroxysäure bei —10° in kons. H_2SO_4 ein, so entsteht neben Tetrahydro-p-toluylsäure *p-Methylcyklohexanon*, $C_7H_{12}O$. Öl von pfefferminzähnlichem Geruch, Kp_{772}. 170°. — *Semicarbazon*, $C_8H_{15}ON_3$. Kristallinisches Pulver aus A. F. 198° unter Zers.; swl. in A.

Gibt man 17 g p-Methylcyklohexanon zu einer äth. Lsg. von Magnesiumisopropyljodid (10 g Mg) unter Kühlung so entsteht *tertiäres Menthol*, $C_{10}H_{20}O$, Kp_{15}. 97°. Sirup von pfefferminzartigem Geruch. Erwärmt man dasselbe mit $KHSO_4$, so entsteht *inaktives Menthen*, $C_{10}H_{18}$. Öl. Kp. 167—168°. — *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}ONCl$. Kristalle aus A. F. 128°. (J. Chem. Soc. London **89**. 832—39. Mai. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

Francis William Kay und **William Henry Perkin jun.**, *Versuche über die Synthese der Terpene. VIII. Teil. Synthese der optisch-aktiven Modifikationen des Δ^3-p-Menthenols (8) und des $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiëns.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. I. 1614.) *Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure* (PERKIN, PICKLES, J. Chem. Soc. London **87**. 643; C. **1905**. II. 239) läßt sich durch fraktionierte Kristallisation der Brucin-, Chinin- oder Strychninsalze in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen. In den beiden ersten Fällen sind die schwerer l. Salze die Salze der l-Säure, während von den Strychninsalzen dasjenige der d-Säure schwerer l. ist. Zur Gewinnung der l-S. wird das Brucinsalz unter Anwendung der Methode von POPE u. PEACHEY (J. Chem. Soc. London **75**. 1066; C. **1900**. I. 202) umkristallisiert, bis es $[\alpha]_D^{17}$ = —100,8° (0,3951 in 20 ccm Essigester) zeigt. — *l-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{12}O_2$. F. 133—134°. Prismen aus Essigester oder verd. Eg.; ll. in Eg., Essigester u. PAe.; swl. in k. A., $[\alpha]_D$ = —100,1°. — *Äthylester* in der Kälte mit A. und ca. 10% kons. H_2SO_4 dargestellt. Kp_{100}. 154°. $[\alpha]_D^{18}$ = —83,5°. — *d-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure* durch Umkristallisieren des Strychninsalzes gewonnen. Das Salz kristallisiert aus Essigester in hexagonalen Platten. Die S. kristallisiert aus verd. Eg. F. 133°. $[\alpha]_D$ = +101,1°. — Äthylester. Kp_{100}. 154°. $[\alpha]_D$ = +86,5°.

Löst man 7,5 g Mg mit CH_3J u. 250 ccm Ä. und versetzt mit 16 g l-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäureester u. 100 ccm Ä., so erhält man *l-Δ^3-p-Menthenol (8)*, $C_{10}H_{18}O$. Farbloser Sirup. Kp_{14}. 101—102°. Riecht terpineolartig. $[\alpha]_D^{18}$ in Bzl. = —67,3°. Durch Erhitzen mit $KHSO_4$ erhält man daraus, allerdings unter partieller Racemisierung, *l-$\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiën*, $C_{10}H_{16}$. Öl. Kp_{748}. 182—183°. Diese Racemisierung ließs sich vermeiden, als d-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäureester (21 g) direkt mit Magnesiummethyljodid (9 g Mg) in *d-$\Delta^{3,8(9)}$-Menthadiën* verwandelt wurde. Öl. Kp_{750}. 184°. $[\alpha]_D^{18}$ in Bzl. = +98,2°.

Im Anhang werden physikalische Daten gegeben, die von **W. H. Perkin sen.** bestimmt wurden. *d-$\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiën*. D^{15}_{15}. 0,8634. Magnet. Drehung: (t = 13,6°). Mol. Drehung: 13,061. Brechungsvermögen: (t = 12,7°). M = 1,494 34 (α), 1,509 13 (β), 1,518 49 (γ). — *r-$\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiën*. D^{15}_{15}. 0,8390. Magnet. Drehung: (t = 16,2°). Mol. Drehung: 12,939. Brechungsvermögen: (t = 17,2°). μ = 1,469 45 (α), 1,481 13 (β), 1,488 24 (γ). — *Dipenten*. D^{15}_{15}. 0,8548. Magnet. Drehung: (t = 15,7°). Mol. Drehung: 11,315. Brechungsvermögen: (t = 14,4°). μ = 1,475 06 (α), 1,482 69 (β), 1,493 67 (γ). — *Terpineol* D^{15}_{15}. 0,9415. Magnet. Drehung: (t = 16°). Mol. Drehung: 10,841. Brechungsvermögen: (t = 18,4°). μ = 1,480 64 (α), 1,490 28 (β), 1,496 27 (γ). — *r-Δ^3-p-Menthenol (8)*. D^{15}_{15}. 0,9217. Magnet. Drehung: (t = 16,4°). Mol. Drehung: 11,150. Brechungsvermögen: (t = 16,3°). μ = 1,475 45 (α), 1,485 22 (β), 1,491 05 (γ). — *r-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäureester*. D^{15}_{15}. 0,9792. Magnet. Drehung:

(t = 16,3°). Mol. Drehung: 11,043. Brechungsvermögen: (t = 15,3°). μ = 1,465 39 (α), 1,476 04 (β), 1,482 59 (γ). Bezüglich der Diskussion über den Einfluſs der Konstitution auf die physikalischen Daten muſs auf das Original verwiesen werden. (J. Chem. Soc. London **89**. 839—56. Mai. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK-Lab.) POSNER.

J. Kondakow, *Zur Chemie der Bornyl- und Fenchylalkohole.* Die Ansichten über die Konstitution der hydroaromatischen Alkohole *Borneol* und *Isoborneol*, *Fenchylalkohol* u. *Isofenchylalkohol* sind, ungeachtet des vorliegenden beträchtlichen experimentellen Materials durchaus noch nicht geklärt, und so nimmt es nicht wunder, daſs die Frage nach der Konstitution dieser Verbb. von Zeit zu Zeit wieder erörtert wird. Vf. gibt die von verschiedenen Forschern geäuſserten Ansichten über das Verhältnis des Isoborneols zum Borneol wieder und bespricht schlieſslich die kürzlich von BREDT in seiner Studie über die räumliche Konfiguration des Kampfers (WÜLLNER-Festschrift) ausgesprochene Auffassung. Nimmt man sie als richtig an, so ist nach Meinung des Vfs. schlecht verständlich, warum aus dem (Exo-) Borneol nur Bornylen entsteht, und warum nicht auch aus dem Iso-(Endo-) Borneol, und warum letzteres nicht ausschlieſslich Cyklen liefert, sondern ein Gemisch dreier KW-stoffe, deren Beziehung zueinander und Konstitution noch nicht genau bekannt ist. Um die BREDTsche Auffassung zu stützen, wäre es deshalb sehr wesentlich, den Umwandlungsvorgang des Isoborneols in Cyklen und die mit diesem gleichzeitig entstehenden KW-stoffe, deren Gemisch bisher als Kampfen gegolten hat, aufzuklären. Vf. sieht das im Rohkampfen enthaltene Cyklen als das bei der H_2O-Abspaltung aus Isoborneol primär entstehende Prod. an, die beiden anderen KW-stoffe aber als Isomerisationsprodd. des Cyklens; überdies zweifelt er an der Einheitlichkeit des Bornylens. Wenn das sogen. Kampfen nur teilweise aus einem semicyklischen KW-stoffe besteht, so kann nicht erwartet werden, daſs das bei seiner Hydratation entstehende Isoborneol einheitlich ist; die Frage nach der Identität oder Nichtidentität der unbeständigen Borneole aus Kampfen u. Kampfer läſst sich erst dann entscheiden, wenn durchaus einheitliche Präparate gründlich miteinander verglichen sein werden.

Bei Erörterung des Verhältnisses Fenchylalkohol—Isofenchylalkohol bespricht Vf. zunächst die vor kurzem von SEMMLER aufgestellte Formel für das Fenchon (Chem.-Ztg. **29**. 1313; C. **1906**. I. 358) und dann unter Berücksichtigung der alten wie der neuen Formel die B. der Haloidanhydride etc. aus dem Reduktionsprod. des Fenchons, dem Fenchylalkohol. Die Entstehung sekundärer, resp. tertiärer Haloidanhydride aus diesem A. ist nach ihm in der Weise zu erklären, daſs sich mit den Halogenwasserstoffsäuren oder den Phosphorhaloiden zunächst Anlagerungsprodd. nach Art der Oxoniumverbb. bilden, die dann je nach den Bedingungen durch Abspaltung von W. etc. in beständige oder unbeständige, sekundäre oder tertiäre Haloidanhydride übergehen. Es kann aber auch bei der Einw. der Phosphorhaloide sofort H_2O-Entziehung stattfinden, und der entstehende KW-stoff kann dann Halogenwasserstoff addieren und so tertiäre Verbb. liefern. Jedenfalls ist der durch Hydratation des Fenchons entstehende Fenchylalkohol ein Gemenge, in dem ein tertiärer, dem semicyklischen KW-stoff entsprechender A. enthalten sein muſs.

Die einzige Tatsache, die mit der tertiären Natur des Isoborneols u. Isofenchylalkohols nicht vereinbar erscheint, ist die, daſs beide Alkohole sich zu Ketonen oxydieren lassen; vielleicht aber hat man es hier mit einer Abweichung von der Gesetzmäſsigkeit bei der Oxydation tertiärer Alkohole zu tun, die nur Verwirrung schafft. (Chem.-Ztg. **30**. 497—99. 2/6. Dorpat.) HELLE.

M. Konowalow, *Über Stickstoffverbindungen aus der Menthanreihe.* III. Mit-

teilung. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 237; C. **1904**. I. 1516.) Das ditertiäre Menthyldiamin. Das Menthan wurde aus Terpinhydrat durch Erwärmung desselben mit HJ u. roten P erhalten. Es hatte einen Kp_{752}. 167—168°; D^0_0. 0,8145; $D^{15,5}_0$. 0,8022; $n_D^{15,5}$ = 1,44361. Beim Nitrieren von 49 g Menthan wurden 18 g eines Nitroprod. erhalten, das nach Abdestillieren der flüchtigeren Bestandteile 8 g einer kristallinischen Dinitroverb. $C_{10}H_{18}(NO_2)_2$ zurückliefs. Durch Umkristallisieren aus PAe. wurde dieses Prod. in 3 Fraktionen getrennt, von denen nur die höchstschmelzende, F. 107,5—108,5°, eingehender untersucht wurde. Sie stellt ein *ditertiäres Dinitromenthan*, $(CH_3)_2C(NO_2)CH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C(NO_2)CH_3$, dar, das sll. in Bzl., schwieriger in Ä. und swl. in k. PAe. ist und sich bei 247° zers. Mit Zn-Staub in Eg. wird es sehr leicht zu einem *Diamin* reduziert, das mit BaO getrocknet u. fraktioniert destilliert eine farblose Fl. mit F. 231—233°; D^0_0. 0,9263; $D^{17,5}_0$. 0,9108; $n_D^{17,5}$ = 1,47955 darstellt. Seine Salze mit HCl und H_2SO_4 sind in W. ll.; das nach BAUMANN-SCHOTTEN bereitete Dibenzoylderivat stellt kleine Nadeln, F. 232,5—233,5°, dar, die wl. in Ä. und Bzl. sind. Da dieses Diamin aus einer ditertiären Dinitroverb. erhalten wurde, so können in ihm die NH_2-Gruppen nur die Stellungen 1,7, resp. 4,7 einnehmen. Die letzte Konfiguration erscheint dem Vf. als wahrscheinlicher, demnach ist das *ditertiäre Menthandiamin* $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C(NH_2)CH_3$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 449—53. 3/7. [10/2.] Kiew. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

Léo Vignon, *Benzidin-Anilin-Kuppelung, Diphenylbisdiazoaminobenzol und Diphenyldisazoaminobenzol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 313—15. 5/4. — C. **1906**. I. 1254.) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael, *Zur Konstitution des Tribenzoylenbenzols.* Die Beweisführung für die Konstitution des Truxens und verwandter Körper (LIEBERMANN, BERGAMI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 786; **23**. 317; C. **89**. I. 674; **90**. I. 588; LANSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2478; C. **99**. II. 768; MANTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3083; C. **1900**. II. 1237; LANSER, HALVORSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1407; C. **1902**. I. 1155) stützte sich völlig auf die Annahme, dafs die Diphenyltetrendicarbonsäure mit der Phenenyltribenzoesäure identisch wäre. Das Anhydrid der Diphenyltetrendicarbonsäure ist aber nach dem Vf. identisch mit dem Anhydrid der 1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäure. Diese S. selbst ist durchaus verschieden von der Phenenyltribenzoesäure, in welche das Tribenzoylenbenzol in der Kalischmelze übergeht, und so ist die alte Konstitution des Tribenzoylenbenzols (GABRIEL, MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1557; **11**. 1007) wieder zu ihrem Rechte gekommen; auch das *Truxen* (*Tribenzylenbenzol*) und verwandte Verbb. sind nicht Tetren-, sondern Benzolderivate.

Experimenteller Teil. *Tribenzoylenbenzol*; zu seiner Darst. erhitzt man am vorteilhaftesten 5 g Natrium-1,3-diketohydrindencarbonsäureester u. 25 g HCl (1,18) im Rohr einige Stunden über 100°, läfst die gebildete CO_2 nach gutem Abkühlen des Rohres entweichen, erhitzt nochmals 6 Stunden auf 150—155°, extrahiert mit NaOH, kristallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol und kocht mit Benzol aus; den alkalilöslichen Teil fällt man und erhitzt den Nd. mit HCl, um weiteres Tribenzoylenbenzol zu gewinnen. Die Überführung des Tribenzoylenbenzols in *Phenenyltribenzoesäure* ist im Original ausführlich beschrieben; letztere bildet Kristalle (aus Weingeist), F. 259—261°, ist gegen Wärme beständig, l. in 10 Tln. A. bei 18°, mäfsig l. in Eg. und Ä. und gibt bei der Schmelze mit Resorcin kein Fluorescein. Im Vergleich zu ihr zeigt die *1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_4$, welche

beim Ansäuern der Alkalisalze entsteht (vgl. LANSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32** 2492; C. **99**. II. 768), nach der gewöhnlichen Methode bestimmt, den F. ihres Anhydrids, nach der Methode des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1629; C. **95**. II. 473) bestimmt, einen eigenen F., resp. Zersetzungspunkt von 223—234°; sie ist im trocknen Zustand ziemlich beständig, ist in A., Eg. und Ä. bedeutend löslicher als Phenenyltricarbonsäure u. scheidet sich beim Stehen der Eg.-Lsg. zum Teil unverändert aus; sie wird beim Umkristallisieren zum Teil bei 155—165° ziemlich rasch in das Anhydrid verwandelt. — Ein Vergleich der Salze ergibt folgendes:

Phenylnaphtalindicarbonsäure. Na-Salz; weiße, schräg abgestumpfte Tafeln, mäßig l. in W., zwl. in Ggw. von überschüssiger NaOH. — Mg-Salz; rundliche, aus kleinen Nadeln bestehende Gruppen, zwl. in k. und h. W. — Ca-Salz; schräg abgestumpfte Prismen, mäßig l. in k. und h. W. — Sr-Salz; weißer, voluminöser Nd., geht beim Stehen in kleine Nadeln über; mäßig l. in W. — Ba-Salz; dem Sr-Salz ähnlich. — Cu-Salz; grünlichblauer, amorpher, in W. wl. Nd. — Pb-Salz; weißer, amorpher, in h. W. wl. Nd. — Cd-Salz; amorphe Fällung, geht beim Stehen in mkr. Rhomben über; wl. in W. — Hg-Salz; amorphe Fällung, verwandelt sich beim Stehen in kleine Prismen, mäßig l. in W.

Phenenyltribenzoesäure. Na-Salz; flache, hexagonartige Prismen, zll. in W., Zusatz von NaOH bewirkt keinen Nd. — Mg-Salz; amorphe, beim Erwärmen schneller entstehende Fällung, mäßig l. in h. W. — Ca-Salz; weißer, in W. zl. Nd., geht beim Erhitzen der Lsg. in kleine, in h. W. nur mäßig l. Platten über. Sr-Salz; weiße, beim Stehen in prismatische Nadeln übergehende Fällung, weniger l. in k. W. als das Ca-Salz, wl. in h. W. — Ba-Salz; leichter l. in k. W. als das Sr-Salz; scheidet sich beim Erhitzen der Lsg. aus. — Cu-Salz; grünlichblaue, amorphe Fällung. — Pb-Salz; weißer, amorpher Nd. — Hg-Salz; es entstand keine Fällung. — Cd-Salz; weißer, amorpher, in k. W. zll. Nd.

Anhydrid der 1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäure, $C_{18}H_{10}O_3$; zu seiner Darst. erhitzt man 10 g Phenylpropiolsäure und 20 ccm $OPCl_3$ im sd. Wasserbad 13 Min. lang. — Kristalle (aus Cumol).

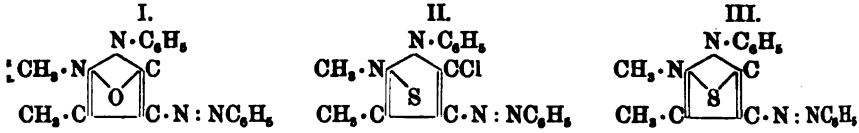
Von Interesse ist noch, daß Vf. die Frage nach der *Konstitution der Truxillsäuren* als nicht sicher gelöst betrachtet, ferner eine kleine technische Abänderung der üblichen *Schmelzpunktsbest.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1908—15. 26/5. [11/5.*] TUFTS Coll. Mass.) BLOCH.

James Colquhoun Irvine u. **Robert Evstafieff Rose**, *Die Konstitution des Salicins. Synthese des Pentamethylsalicins.* Durch Alkylierung von Salicin entsteht *Pentamethylsalicin*. Dasselbe wird von Emulsin nicht verändert, wird aber von verd. Mineralsäuren leicht in eine harzige M., wahrscheinlich *Saliretin*, verwandelt. Durch Hydrolyse mit 0,25%iger methylalkoh. HCl erhält man dagegen bei 100° *Tetramethylglucose*, die in ein Gemisch von α- und β-*Tetramethylmethylglucosiden* übergeführt wurde. Die alkylierten Glucoside wurden isoliert und geben bei der Hydrolyse Tetramethylglucose. Die Rk. zeigt, daß *Salicin* (und demnach auch *Helicin* und *Populin*) dieselbe γ-oxydische Bindung enthalten, wie die Methylglucoside. Dies wird auch durch folgende Rk. bestätigt. *Saligenin* und Tetramethylglucose geben ein Gemisch von *Saligenintetramethylglucosid* u. *Oktomethylglucosidoglucosid*. Ersteres gibt bei der Methylierung ebenfalls Pentamethylsalicin.

2 g Salicin werden in 40 ccm Methylalkohol gel. und mit 30 g CH_3J und 10 g Ag_2O erwärmt, dann werden noch 2 g Salicin, 10 g Ag_2O u. 20 g CH_3J zugegeben. Das Prod. wird noch mehrmals mit Aceton und dann mit CH_3J als Lösungsmittel methyliert. So entsteht *Pentamethylsalicin*, $C_{13}H_{13}O_2(OCH_3)_5$. Nadeln aus PAe., F. 62—64°. Läßt sich auch im Vakuum nicht dest. H_2SO_4 gibt Purpurfärbung. $[\alpha]_D^{20}$ = —52,15° in Methylalkohol (c = 4,698). Erhitzt man äquimolekulare

Mengen Saligenin und Tetramethylglucose mit Bzl., das 0,25% HCl enthält, auf 150°, so erhält man ein öliges Gemisch, dessen in h. W. unl. Anteil (s. Einleitung) bei der Methylierung dasselbe Pentamethylsalicin liefert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 113. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 814—22. Mai. St. Andrews Univ. St. Salvator u. St. Leonard College. Chemical Research Lab.) POSNER.

A. Michaelis u. **H. Schlecht**, *Über die Azobenzolderivate des Antipyrins und Thiopyrins.* Man kann nicht direkt Benzoldiazoniumchlorid in Antipyrin u. Thiopyrin einführen, gelangt aber zum Azoantipyrin durch Methylierung des *Phenylmethylazobenzolpyrazolons*, was die Azonatur der letzteren Verb. deutlich beweist. — *4-Azobenzolantipyrin*, $C_{17}H_{16}ON_4$ (I.); entsteht aus dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols und Ag_2O; zu seiner Darst. erhitzt man 5 g Azobenzolpyrazolon mit 15—20 g Dimethylsulfat auf freier Flamme, bis das Schäumen beendet ist, gießt nach dem Erkalten in W., erwärmt so lange, bis alles klar gelöst ist, und setzt Alkali zu. — Rotgelbe Blättchen (aus verd. A.), F. 174°, wl. in W.; ll. in A., fast unl. in Ä.; ll. in HCl mit tiefroter Farbe, unl. in NaOH. — *Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols*, $C_{17}H_{16}N_4ClJ$ (II.); man erwärmt das entsprechende Chlorpyrazol von MICHAELIS u. LEONHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3597; C. **1903**. II. 1378) mit überschüssigem Dimethylsulfat bis zur eintretenden Rk., gießt nach dem Erkalten in nicht zu viel W., erhitzt bis zur Lsg. des Öls, neutralisiert nahezu mit Na_2CO_3 u. setzt eine konz. Lsg. von KJ zu; gelbe Nadeln (aus wasserhalt. A.), F. 170°; beim Kochen der alkoh.-wss. Lsg. mit überschüssigem AgCl entsteht das *Chlormethylat*, rotgelbe Kristalle, F. 164°; dieses gibt in wss. Lsg. mit einer wss. Lsg. von KSH *4-Azobenzolthiopyrin*, $C_{16}H_{16}N_4S$ (III.),



dunkelrote Kristalle (aus verd. A.), F. 216°, wl. in W., ll. in A., wl. in Ä.; bildet mit SS. tief dunkelrote Salze, die leicht Säure verlieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1954—56. 16/6. [16/5.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Oskar Eckstein, *Über Chinolinchlorhydrat und die Einwirkung von Säurechloriden auf Chinolin.* Vf. suchte, den Mechanismus der bei Darst. von Acylderivaten durch Einw. von Säurechloriden bei Ggw. einer tertiären Base stattfindenden Rkk. aufzuklären. — Als tertiäre Base wurde das Chinolin dem Pyridin vorgezogen, doch wurde die Unters. infolge der Unbeständigkeit u. der ungewöhnlichen Zerfließlichkeit der Reaktionsprodd. sehr erschwert. Bei Einw. von Acetylsowie von Benzoylchlorid auf Chinolin wurden bei Ausschluß von Feuchtigkeit Doppelverbb. der Komponenten, die zu Acylierungen verwandt werden konnten, gebildet, hingegen selbst bei monatelanger Einw. kein Chinolinchlorhydrat. Die B. des letzteren (neben Säureanhydrid) trat erst bei Ggw. von Spuren von W. in lebhafter Rk. ein.

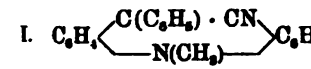
Der in der Literatur angegebene F. 94° des *Chinolinchlorhydrats* kommt der wasserhaltigen Verb. $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 + H_2O$ zu, während reines, trocknes Chinolinchlorhydrat bei 134° schm. Erstere wird sowohl bei Anwendung alkoh., wie äth. oder sehr konz. wss. Lsgg. erhalten, wenn bei der Darst. nicht für Ausschluß von Feuchtigkeit Sorge getragen wird. Farblose, derbe Prismen, an der Luft ungemein rasch zerfließlich. Die Verb. gibt bei 100° langsam ihr W. ab und schm. dabei. Nach 1 Stde. erstarrt sie wieder, und der F. steigt gleichmäßig, bis er nach 5 Stdn.

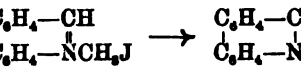
134° erreicht. Schon bei 100° verdampft das Chlorhydrat merklich, bezw. dissociiert es. Über H_2SO_4 bleibt das wasserhaltige Salz unverändert, verliert jedoch im Vakuum von 12 mm über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur allmählich alles W. Beim Stehen an der Luft sinkt der F. rasch wieder auf 94°. Chinolinchlorhydrat ist auch in warmem Ä. und Bzl. nur wl. — $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gut entwickelte Prismen, F. 227,5°.

Mit HCl bildet Chinolinchlorhydrat lose Verbb., die durch Einleiten des überschüssigen, sorgfältig getrockneten Gases in eine abgekühlte äth. Lsg. von Chinolin gewonnen werden. Die so erhaltene *Verb.*, $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 + HCl$, F. 82°, beim Erwärmen stark rauchend, bildet das HCl-reichste, im $CaCl_2$-Exsikkator beständige Additionsprod.

Gereinigtes u. sorgfältig getrocknetes Chinolin und ebensolches *Acetylchlorid* vereinigen sich in absol.-äth. Lsg. im zugeschmolzenen Rohr bei niederer Temperatur nach längerer Zeit zu der *Verb.* $C_9H_7N \cdot C_2H_3OCl$; feine farblose Kriställchen, unbeständig u. zerfließlich, gibt leicht Acetylchlorid ab u. zers. sich mit W. unter Abscheidung von Chinolin. — *Benzoylchlorid* verhält sich gegen Chinolin ganz ähnlich wie Acetylchlorid. Die *Verb.* $C_9H_7N \cdot C_6H_5 \cdot COCl$, Kp_{12}. 105°, destilliert im Vakuum unzersetzt, ist ungemein hygroskopisch u. färbt sich an der Luft dunkelrot. Bei Einw. von W. bildet sich Benzoesäureanhydrid neben Benzoylchlorid, Chinolin u. Chinolinchlorhydrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2135—38. 16/6. [30/5.] Chicago. Kent. Chem. Lab. der Univ.) HAHN.

Charles Kenneth Tinkler, *Die Konstitution der Hydroxyde und Cyanide der Akridin-, Methylakridin- und der Phenanthridinjodmethylate.* Das Studium der ultravioletten Absorptionsspektra der Jodmethylate vor und nach Zusatz von Ätznatron ergibt, daß die entstehenden *Hydroxyde* Carbinole sind und ähnlich den Hydroverbb. des Cotarnins, Hydrastinins und Phenylmethylakridols (J. Chem. Soc. London **83**. 598; **85**. 1005; **87**. 269; C. **1903**. I. 1034; **1904**. II. 455; **1905**. I. 1102) konstituiert sind. Das *Cyanid* aus dem *Phenylakridinjodmethylat* gibt Spektra, die fast identisch sind mit denen des Hydrophenylakridins und für die Konstitution I. sprechen. *Phenanthridinjodmethylat* bildet ein farbloses *Cyanid*, dessen Absorptionsspektra genau mit denen des Hydrophenanthridins übereinstimmen. Dies läßt sich nur durch Annahme einer Pseudocyanidkonstitution (II.) für diese Verb. erklären.

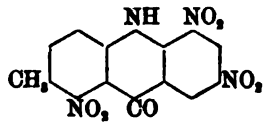
I. 

II. 

Pseudocyanid, $C_{15}H_{12}N_2$. Aus Phenanthridinjodmethylat in A. durch Zugabe von KCN-Lsg. bis zur Entfärbung. Weißer, körniger Nd., ll. in Ä. und Chlf., F. 120°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 135. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 856 bis 862. Mai. Birmingham. Univ.) POSNER.

Salvatore Cuttitta, *Über das 2,4,8-Trinitro-7-methylakridon.* Bei Verss., auf anderem Wege, nämlich durch Kondensation von 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure mit 2-Nitro-4-toluidin, das von ERRERA und MALTESE (Gaz. chim. ital. **35**. II. 370; C. **1905**. II. 1670) beschriebene *2,4,6-Trinitro-7-methylakridon* zu erhalten, gewann Vf. das isomere *2,4,8-Trinitro-7-methylakridon.* — *2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure*, $C_6H_3(NO_2)_2^{3,5}[NHC_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^2]^1(COOH)^1$. B. Bei etwa 2-stdg. Kochen alkoh. Lsgg. äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure (vergl. PURGOTTI und CONTARDI, Gaz. chim. ital. **32**. I. 526; C. **1902**. II. 581) und 2-Nitro-4-toluidin mit alkoh. NH_3 am Rückflußkühler. Aus A. kleine, gelbliche, glänzende Blättchen, $C_{14}H_{10}O_8N_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, F. 232°, wl. in W. u. Essigsäure, weit weniger

l. in Bzl. NH_4-Salz, goldgelbe Blättchen, F. 220°, wl. in k. W., l. in sd. W., ll. in Bzl., Xylol u. A. Na-Salz, $C_{14}H_9O_8N_4Na + 2^1/_2H_2O$, kleine, trikline (RANFALDI), rote Kristalle, ll. in W. und A., beim Erhitzen heftig entflammend. $a : b : c = 1{,}52579 : 1 : 0{,}94494$. $\alpha = 76{,}11°$, $\beta = 81{,}27°$ und $\gamma = 93{,}29°$. *Pyridinsalz*, $C_{14}H_{10}O_8N_4 \cdot C_5H_5N$. B. Wie das NH_4-Salz bei Anwendung von Pyridin, statt NH_3, als Kondensationsmittel. Aus A. kleine, ziegelrote, trikline (RANFALDI) Kristalle mit blauem Reflex, F. 200°, swl. in W., wl. in Bzl., mehr l. in A. $a : b : c = 1{,}35414 : 1 : 1{,}09430$. $\alpha = 87{,}16°$, $\beta = 76{,}36°$, $\gamma = 92{,}14°$. — *2,4,8-Trinitro-7-methylakridon*, $C_{14}H_8O_7N_4$ (siehe nebenstehende Formel). B. Bei etwa 1-stdg. Erwärmen von 1 g 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure mit 8 ccm kons. H_2SO_4, D. 1,82, im Wasserbade. Aus Essigsäure kleine, gelbe Kristalle, F. 320°, unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., mehr l. in Essigsäure u. Xylol. Seine Formel ergibt sich aus seiner Verschiedenheit mit dem von ERRERA und MALTESE beschriebenen Prod., da die 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure unter Abspaltung von W. nur diese beiden Akridone geben kann. Na-Salz, $C_{14}H_7O_7N_4Na + 2^1/_2H_2O$, feine, rote Nadeln, sl. in w. A. u. w. Na_2CO_3-enthaltendem W., beim Erhitzen lebhaft verbrennend, mit reinem W. sich zers. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 325—32. 14/6. 1906. [Juli 1905.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.



Th. Legradi, *Über die Aufklärung der Konstitution von Cinchonin und Chinin.* Vf. schildert die Verss. zur Synthese und Konstitutionsbest. (Abbau) der Alkaloide, besonders der in der Überschrift genannten. Von den nicht synthetisch erhaltenen dürfen Cinchonin und Chinin die größte Gewißheit für die Richtigkeit ihrer heute angenommenen Konstitutionsformeln beanspruchen. Ihre wissenschaftliche Synthese gelingt auch auf Grund der bisherigen Unterss. zweifellos; die künstliche, technische Darstellbarkeit ist aber unwahrscheinlich. Für die physiologischen Chemiker findet sich wertvolles Material in der MILLER-ROHDEschen Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1279; **28**. 1060; C. **94**. I. 1056; **95**. I. 1175), welche es offenbar macht, daß die antipyretischen Eigenschaften der beiden Alkaloide durch die Eigenart der N-Bindung in der zweiten Hälfte bedingt sind. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 187—88. 7/4. 203—4. 14/4. 215—17. 21/4.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Adolf Jolles, *Physiologische Chemie.* Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 524—28. 30/5. Wien.) BLOCH.

N. Krassowski, *Über das Öl aus den Samen der Beeren von Rhamnus cathartica (Purgierwegdorn).* Das Öl wurde dem zerkleinerten Samen durch Ä. entzogen und durch Behandeln mit PAe. u. Sodalsg. gereinigt; Ausbeute 8,85%. Es ist geruchlos, in A. wl., in Ä., Chlf., Bzl. ll.; D^{15}_4. 0,9195. VZ. 186, HEHNERsche Zahl 95,77, Jodzahl 155, REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,89, Säurezahl 5,64. Die aus dem Öl darstellbaren nicht flüchtigen SS. haben die Jodzahl 160,6, die Acetylzahl 25,8 und das mittlere Molekulargewicht 288,9. — Das Öl wurde zur näheren Unters. mittels einer wss.-alkoh. Lsg. von KOH verseift. Unter den unverseifbaren Prodd. fand der Vf. das *Phytosterin* und einen gesättigten *Kohlenwasserstoff* vom F. 81—82°; farblose Blättchen. Die Ausbeute des ersten Prod. beträgt 0,48%, des zweiten 0,11%. — Die Kaliseife wurde durch Schwefelsäure zersetzt und die Abtrennung

der flüchtigen Säuren durch Dest. im Wasserdampfstrome bewirkt; es konnte die Ggw. geringer MM. von *Buttersäure* u. einer zweiten, bei gewöhnlicher Temperatur in Blättchen kristallisierenden Säure nachgewiesen werden. — Ferner wurden die nicht flüchtigen SS. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Bleisale in Ä. oder Bzl. in fl. und feste geschieden. Von den festen SS. konnten *Stearinsäure* u. *Palmitinsäure* isoliert und nachgewiesen werden. Der Vf. bewirkt ihre Trennung und Reindarst. mittels der Lithiumsalze.

Die Bleisalze der fl. SS., welche in Bzl. ll. sind, werden behufs weiterer Unters. mittels Salzsäure zerlegt. Die freien SS. führt man alsdann in die Kaliumsalze über und oxydiert mit 2%iger, wss. Permanganatlsg. Man filtriert und säuert mit H_2SO_4 an. Der hierbei erscheinende Nd. besteht aus nicht oxydierter *Oleïnsäure*, aus *Dioxystearinsäure* u. *Tetraoxystearinsäure* (Sativinsäure). Die Ggw. der beiden letzten Verbb. in den Oxydationsprodd. weist auf einen Gehalt an Ölsäure und *Linolsäure* im ursprünglichen Öl. — Die saure, wss. Fl., welche von dem Nd. der drei erwähnten SS. leicht getrennt werden kann, enthält *Isolinusinsäure* und etwas *Linusinsäure;* im Öl müssen also *Isolinolensäure* u. *Linolensäure* sein. Schliefslich konnte auch Glycerin nachgewiesen werden. Aus den direkten Bestimmungen u. den Konstanten konnte die folgende wahrscheinliche Zus. des Öls ermittelt werden:

Nicht verseifbare Substanzen.

(Phytosterin und ein KW-stoff) .	0,59%	Isolinolen- u. Linolensäure . .	22,40%
Flüchtige SS. (Buttersäure etc.) .	0,24 „	Linolsäure	35,20 „
Stearinsäure	6,00 „	Ölsäure	30,10 „
Palmitinsäure	1,12 „	Glycerinrest (C_3H_2)	4,32 „
		Summe	99,97%

Dafs diese Zus. der Wirklichkeit recht nahe kommt, beweist der Vf. durch den Vergleich einiger berechneter Konstanten mit den faktisch gefundenen:

Verseifungszahl	ber. 200,3,	gef. 186;
Jodzahl	ber. 152,	gef. 155,1;
Mittlere Säurezahl	ber. 280,4,	gef. 288,9.

(Journ. russ. phys.-chem Ges. **38**. 144—61. 30/5. Charkow. Pharm. Univ.-Lab.) LUTZ.

Ch. Achard u. **M. Aynaud**, *Über die Rolle des Natriumchlorids in der biologischen Imprägnierung der Gewebe durch Silber.* Die Imprägnation der Gewebsinterstitien durch Silber ist auf die Ggw. von NaCl daselbst u. die B. eines AgCl-Nd., der sich an dem Licht schwärzt, zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1571—72. [25/6.*].) RONA.

H. Bierry u. **A. Frouin**, *Rolle der zellulären Elemente in der Umwandlung gewisser Kohlehydrate durch den Darmsaft.* Der Darmsaft enthält nur Maltase. Die anderen diastatischen Fermente, die man darin findet, wie Amylase, Sucrase, Trehalase rühren von den Epithelzellen oder von der Diffusion ihres Inhaltes her. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1565—68. [25/6.*].) RONA.

E. Testa, *Über die sparende Fähigkeit des Glycerins im Fettkonsum des tierischen Organismus.* Die Verss. ergeben, dafs Glycerin eine fettsparende Wrkg. im Organismus auszuüben wohl befähigt ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 260—66. Juni. Messina. Physiol. Inst. d. Univ. u. Privatlab.) RONA.

Carmelo Malerba, *Über die antipyretische Wirkung der Isobernsteinsäurederivate*

des Anilins, des p-Toluidins und des p-Aminophenols. Während die Isobernsteinsäurederivate des Anilins u. des p-Anisidins keine antipyretische Wrkg. ausüben, besitzen die Derivate des p-Toluidins, namentlich die p-Tolylisobernsteinsäure eine ganz schwache, die Derivate des p-Phenetidins, besonders das Di-p-äthoxyphenylisosuccindiamid eine stärkere antipyretische Wrkg. Mit dieser geht eine hämolytische Wrkg. parallel. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 267—80. Juni. Neapel. Inst. für exper. Pharmakologie der tierärztl. Hochschule.) ROSA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Emilio Cavazzani, *Über die viskosimetrische Reaktion der Milch.* Bei Zusatz einer bestimmten Menge NaOH zu der Milch steigt die Viskosität der Milch beträchtlich, und zwar namentlich bei der Kuhmilch, während bei Frauenmilch die Viskositätszunahme vorübergehend oder unbedeutend ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 281—88. Juni. Ferrara. Physiol. Inst d. Univ.) ROSA.

Richard Kißling, *Tabakchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 483—84. 19/5.) BLOCH.

W. Meigen, *„Eßbare Erde" von Deutsch-Neu-Guinea.* (cf. BALLAND, C. 1906. I. 952.) Der von den Eingeborenen gegen Magen- u. Darmbeschwerden gebrauchte fette, ockergelbe Ton ist eine echte Terra rossa, riecht kampferähnlich u. schmeckt nicht unangenehm würzig. U. Mk. sieht man bloß Partikelchen eines mit brauner Farbe durchsichtigen, schwach doppeltbrechenden Minerals, auch sind nach der Rk. mit Kaliumpermanganat oxydierbare organische Substanzen höchstens spurenweise vorhanden. Die Analyse ergab 32,83 SiO_2, 34,03 Al_2O_3, 13,94 Fe_2O_3, 0,38 CaO, 0,23 MgO, 19,03 Glühverlust, 5,41 H_2O bei 110°. Von mit Wasserdampf flüchtigen bas. Stoffen konnten nur 0,014% Ammoniak nachgewiesen werden. Die mineralogische Zus. wurde ermittelt zu 71,8 Kaolin, 11,6 Hydrargillit, 14,7 Eisenoxyd und einem Rest von Ca- u. Mg-Silikaten. Wahrscheinlich ist die Erde gleich der Terra rossa des Karstes das Verwitterungsprod. von Kalksteinen. (Monatsber. d. Dtsch. geol. Ges. **1905**. 557—64. [18/12. 1905.] Freiburg i/B.; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. Ulzer und **E. Baderle**, *Bericht über die Tätigkeit der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe im Jahre 1905. Abfallwässer* einer Seifenfabrik enthielten *Akrolein*, zu dessen Beseitigung Zusatz von Kalk, Kohle u. Zinkstaub diente. — Ein *Kesselsteinlösungsmittel* bestand im wesentlichen aus einer stark alkal. Lsg. eines farbstoffhaltigen Extrakts. Ein unter dem Namen *„Anti-Corrosive"* eingesandtes Präparat bestand der Hauptsache nach aus Calciumphosphat neben geringen Mengen Magnesiumphosphat und 7,88% organischer Stoffe; es ist also kaum als Kesselsteinlösungsmittel anzusehen. — Ein wasserlösliches *Bohröl* bestand aus 14,06% Natronseife, 77,54% Mineralöl und 8% Lösungsmittel. — Ein *Waschpulver* enthielt nur Kristallsoda bei etwa 36% Seife. — Hinsichtlich der Reinheit einer *Asphaltprobe* läßt sich ein absolut sicheres Urteil nach den bisherigen Vorschriften nicht fällen, wenn auch die von DONATH und MARGOSCHES vorgeschlagene *Anthracenreaktion* vielfach den Nachweis von *Steinkohlenpech* gestattet. — *Suberitstopfen* enthielten 0,83% Asche, die aus unschädlichen Bestandteilen (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO u. Alkalien) sich zusammensetzte. Sie dürfen aber nicht für Fll. verwendet werden, die *Nitrocellulose* aufzulösen vermögen. — Wegen der anderen Unterss. und Gutachten, die sich auf W., Brennmaterialien, Tone, Sand- und Gesteinsproben zur Glas-, bezw. Zementdarst., Legierungen und Metalle, Salze, Öle, Druckfarben, Kos-

metika, Appreturen und Gewebe erstreckten, sei auf das Original verwiesen. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] **16**. 116—37.) ROTH-Cöthen.

Pharmazeutische Chemie.

P. Piccinini, *Über die therapeutische Verwendung des Chininformiats.* Das basische *Chininformiat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2,CO_2H_2$, kristallisiert in glänzenden, weifsen Nadeln, A. von 88% löst bei 20° ein Drittel seines Gewichtes davon, Chlf. 12 Tle. auf 100, Ä. nur Spuren; unl. in Olivenöl, wl. in W. (5 : 100). F. 132°. Dreht die Polarisationsebene nach links. Die wss. Lsg. gibt mit NH_3 einen weifsen, im Überschufs des Fällungsmittels l. Nd.; Ätzalkali u. Alkalicarbonate geben einen weifsen, unl. Nd. — Fügt man der wss. Lsg. Bromwasser u. einige Tropfen Ferrocyankaliumlsg. hinzu, so entsteht ein hellgrüner Nd., der in Ggw. von NH_3 rot, dann grünviolett wird. Die Anwendung des Mittels in Form subkutaner Injektionen der wss. oder verd. (10 u. 20%) alkoh. Lsg. (10 und 20 cg Substanz) ist nach den Verss. des Vf. keine geeignete. (Boll. Chim. Farm. **45**. 330—32. Mai.) RONA.

Nikolaus Matolcsy, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Salben und Pflastern.* Vf. hat die D. einer Reihe von Salben und Pflastern in der Weise bestimmt, dafs er einen Porzellan- oder Glastiegel von genau bekanntem Gewicht und Rauminhalt bis zum Rande mit der zu untersuchenden M. füllte und darauf das Gewicht von neuem feststellte. Die D. des Präparates bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Division des Gewichtes durch den Rauminhalt, ausgedrückt in ccm, erhalten. (Pharm. Post **39**. 377—79. 17/6. [April.] Budapest.) DÜSTERBEHN.

R. Thal, *Vergleichende Untersuchung von Ichthyol und einigen Ersatzprodukten.* Die vergleichende Unters. erstreckte sich auf: I. Ichthyol der Firma CORDES, HERMANNI & Co. in Hamburg, II. Ammonium sulfoichthyolicum der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, III. Trasulfan der Firma REICHOLD & Co. in Binningen, IV. Ammonium sulfoichthyolicum der Firma LÜDY & Co in Burgdorf. Die Resultate waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.
Trockenrückstand	55,66	54,48	37,71	39,83
Gesamtammoniak	3,15	5,11	1,38	3,32
Gesamtschwefel	9,70	9,42	5,30	5,75
Ammoniumsulfat	5,72	12,94	1,93	8,05
Die organ. Trockensubstanz enthielt:				
Ammoniak	3,36	4,28	2,48	3,93
Gesamtschwefel	17,68	15,14	13,66	11,95
Vom S waren sulfonisch gebunden	6,32	8,04	4,66	7,38
„ „ „ sulfidisch „	11,36	7,10	9,00	4,57
Verhältnis des sulfonisch zum sulfidisch gebundenen S	1 : 1,79	1 : 0,88	1 : 1,93	1 : 0,62

Den in der Militär-Pharmakopöe angeführten Prüfungsvorschriften sollten noch folgende zwei hinzugefügt werden. Das durch Fällen einer Lsg. von 1 Tl. des Präparates in 20 Tln W. mit 4 Tln. HCl, D. 1,124, erhaltene Filtrat soll nahezu farblos sein (war bei I. u. III. der Fall). Das Präparat soll sich in 80 Tln. 20%ig. Essigsäure klar lösen (III. war swl.). (Apoth.-Ztg. **21**. 431. 30/5. Chem. Abteil. d. Lab. beim gelehrten militär-med. Komitee d. russ. Kriegsminist.) DÜSTERBEHN.

Joseph W. England, *Sirup von wilder Kirsche, U.S.P. 1900.* Vf. empfiehlt den Ersatz der Vorschrift zur Herst. dieses Sirups U.S.P. 1900 durch die nur wenig geänderte Vorschrift aus dem Jahre 1890, wonach zunächst 150 g gepulverte Rinde der wilden Kirsche mit einem Teil einer Mischung von 125 ccm Glycerin u. 300 ccm W. befeuchtet werden und 24 Stdn. in einem geschlossenen Gefäfs stehen bleiben. Alsdann bringt man die M. in einen Perkolator, gibt den Rest der Glycerin-W.-Mischung zu u. wäscht mit reinem W. nach, bis das Filtrat 450 ccm ausmacht. Schliefslich löst man noch 720 g granulierten Zucker in dem Auszug auf u. verd. mit W. auf 1000 ccm. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 267—70. Juni.) LEIMBACH.

Agrikulturchemie.

D. J. Hissink, *Die chemische und physikalische Einwirkung von Salzwasser auf den Boden.* Vf. untersucht die Wrkgg., die das Meerwasser bei Überschwemmungen auf fruchtbaren Boden haben kann. Gips ist in kochsalzhaltigem W. löslicher als in reinem W., zum Teil infolge der chemischen Rk.:

$$CaSO_4 + 2NaCl = CaCl_2 + Na_2SO_4.$$

Auch die Löslichkeit von Ca- u. Mg-Phosphaten wird durch NaCl erhöht. Carbonate von Ca und Mg, in reinem W. fast unl., sind in NaCl-haltigem W. einigermafsen l., ebenfalls zum Teil infolge chemischer Umsetzung:

$$CaCO_3 + 2NaCl = CaCl_2 + Na_2CO_3.$$

Auch die vermehrte Löslichkeit von Silikaten, wie Feldspat, vor allem aber von Zeolithen, in W. nach Zusatz von NaCl ist eine Folge chemischer Umsetzung, indem K, Ca u. Mg durch Na aus ihren Verbb. verdrängt werden. Die Einw. des Salzwassers auf Humusstoffe ist noch nicht vollständig aufgeklärt, doch löst es jedenfalls daraus mehr CaO u. MgO als reines W. Daraus folgt, dafs von chemischen Gesichtspunkten aus geringe Mengen Salzwasser dem Boden nützlich sein können, weil sie für die Pflanzen wertvolle Salze in l. Form bringen, dafs gröfsere Mengen schädlich sein müssen, weil sie die wertvollen Bestandteile des Bodens herauslösen u. ungenutzt wegführen. Dazu kommt noch, dafs NaCl im Überschufs auch an sich als Pflanzengift angesehen werden mufs.

Von physikalischen Gesichtspunkten aus betrachtet ist es von Bedeutung, dafs die Einzelkornstruktur in die Krümmelstruktur übergeführt wird. Deswegen bearbeitet der Bauer sein Land, u. im gleichen Sinne wirkt der Frost, verschiedene Gärungserscheinungen etc. Grofse Wassermassen, wie bei Überschwemmungen, verursachen umgekehrt Übergang der Krümmel- in die Einzelstruktur u. wirken demnach schädigend. Denselben Erfolg hat aber auch der Salzgehalt des W., der zur Verkrustung des Bodens führt. Wenn ein Zubringen von Kalk zum Boden nicht die gleiche schädliche Wrkg. ausübt wie Kochsalz, so beruht das eben, von dieser Seite betrachtet, auf der geringeren Löslichkeit des Kalkes und damit einem geringeren Grad der Verkrustung. (Chemisch Weekblad **3**. 395—403. 23/6.) LEIMB.

John Sebelien, *Einige Düngungsversuche mit den neuen Stickstoffdüngemitteln.* In ausgedehnten mehrjährigen Vegetationsverss. wurde die Wrkg. des von der norwegischen Stickstoffkompagnie hergestellten, basischen *Kalksalpeters*, des *Calciumcyanamids*, des Chilesalpeters und des schwefelsauren Ammoniaks bei verschiedenen Feldfrüchten und auf verschiedenen Böden verglichen. Bezüglich der Einzelergebnisse, die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen, s. Original. Im allgemeinen hat sich gezeigt, dafs der Kalksalpeter, dessen Hygroskopizität nach be-

sonderen Vers. seine Anwendbarkeit nicht mehr behindert, wie es beim Chilesalpeter der Fall ist, in seiner N-Wrkg. dem Chilesalpeter gleichkam u. ihm mitunter sogar überlegen war, während das Calciumcyanamid meistens erheblich zurückblieb. Zu ähnlichen Resultaten haben Feldvers. geführt, die von LARSEN ausgeführt wurden, und über die Vf. gleichzeitig berichtet. (J. f. Landw. **54**. 159—85. 18/6. Ass [Norwegen]. Chem. Lab. d. landw. Hochsch.) MACH.

A. Stutzer, *Die Wirkung von Nitrit auf Pflanzen.* Die vom Vf. durchgeführten Vers. haben ergeben: 1. Nitrit wirkt auf keimende Samen schädlich ein; die Schädigung ist je nach der Pflanzenart eine ungleich grofse. — 2. Junge, sich entwickelnde Rübenpflanzen waren besonders empfindlich. Rotklee war nach beendeter Keimungsperiode widerstandsfähig. — 3. Bei älteren, aber noch in der Entw. begriffenen Pflanzen erwies sich Nitrit als unschädlich; es übte teils geringere, teils bessere Wrkgg. aus als gleiche Mengen von *Stickstoff* in Form von Nitrat. — 4. Bei der Herst. von Salpeter mit Hilfe der Elektrizität ist die Gewinnung eines möglichst nitritfreien Prod. anzustreben. (J. f. Landw. **54**. 125—38. 18/6. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Pawlow, *Über die Bedingungen der Bildung von Kristallen verschiedener Form in einem flüssigen Medium.* Vom thermodynamischen Standpunkt gelangt Vf. auf deduktivem Wege zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Gröfse der Konzentration übersättigter Lsgg. beeinflufst die Form des Kristalls. Letztere ändert sich während des Wachsens in solchen Lsgg. — 2. Die Kristallform hängt von der Dauer seines Verbleibens in kons. Lsg., nicht vom chemischen Charakter des Lösungsmittels ab. — 3. Die Form eines aus reiner geschm. M. entstehenden Kristalls ändert sich nicht während des Wachsens u. ist unabhängig von seiner Bildungsdauer. — 4. Lösliche Beimengungen in der geschm. M. verändern die Kristallform immer. — 5. Beimengungen zur Lsg. beeinflussen die Kristallform, wenn sie den osmotischen Druck der aktiven Moleküle der kons. Lsg. ändern. — 6. Bei verschiedenen Drucken fallen aus der Lsg. wie der geschm. M. Kristalle verschiedener Form aus. — 7. Einseitiger Druck auf einen in Mutterlauge liegenden Kristall bewirkt Deformation, ev. Entstehung blättriger Individuen. — 8. Bei verschiedenen Temperaturen entstehen aus der geschm. M. verschieden gestaltete Kristalle. — 9. Der kristallographische Charakter der Gleichgewichtsfläche wird nur durch die Gröfse des osmotischen Druckes der Lsg. bestimmt. — 10. Der Einfluſs der Beimengungen, des Druckes und der Temperatur ist durch Formeln ein und derselben Gestalt ausdrückbar. — 11. Die Veränderung der Gleichgewichtsfläche bei Änderung von Druck, Temperatur oder Zus. der Lsg. hängt entweder nur von der Veränderung der Löslichkeit der Substanz oder auch von den Volumenveränderungen der Lsg. ab. — 12. Die B. von Zwillingen und regelmäfsigen Verwachsungen wird beeinflufst: a) durch Beimengungen zur Lsg., welche die Konzentration des aktiven Teils der Moleküle der kons. Lsg. vermindern; b) durch einseitige Drucke auf die Flächen des Kristalls im Momente seiner B.; c) durch gegenseitige Drucke auf die Flächen der schon gebildeten Kristalle in der Mutterlauge. Die Bedingungen b) und c) verwirklichen sich bei der Kristallisation aus der bewegten Fl., bei Druck von Kristallen gegeneinander, bei schneller Kristallisation aus der Lsg., bei Erstarrung aus der geschmolzenen Masse. (Z. f. Kristall. **42**. 120—57. 22/6. Odessa.) ETZOLD.

P. Pawlow, *Über das Gleichgewicht zwischen flüssigen und kristallinischen*

Phasen. Nachdem Vf. früher (Z. f. Kristall. **40**. 191) gezeigt hatte, daſs verschiedenen Flächen desselben Kristalles verschiedene Werte des thermodynamischen Potentials zukommen, beweist er nun, daſs: 1. die kristallinische Gleichgewichtsphase in gesättigten Lsgg. verschiedener Lösungsmittel dieselbe Lösungstension aufweist, 2. daſs diese Lösungstension dem osmotischen Drucke der gesättigten Lsg. proportional ist, und 3. daſs die Lösungstension der kristallinischen Gleichgewichtsphase durch Ggw. dritter Stoffe in der Lsg. erniedrigt wird, wobei diese Erniedrigung proportional der Molekelzahl jenes dritten Stoffes ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 319—26. 3/7.) V. ZAWIDZKI.

Fr. Focke und **Jos. Bruckmoser**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des blaugefärbten Steinsalzes.* FOCKE konstatierte, daſs mit Na-Dämpfen künstlich gefärbtes blaues Steinsalz spektroskopisch von dem natürlichen Salz abweicht, daſs also die Färbung in beiden Fällen nicht gleiche Ursache haben kann. Ferner sah er die natürliche Färbung auf Partien parallel den Hexaeder- oder Oktaederflächen beschränkt, doch fehlte stets die scharfe kristallographische Begrenzung. Die Färbung selbst war dilut oder das Pigment zeigte sich in feinen Liniensystemen meist parallel den Diagonalen der Hexaederflächen angereichert. BRUCKMOSER beobachtete im auffallenden Lichte auf der Grenze der Blaufärbung eine braune Farbe, die an Fluoreszenz erinnerte, sich aber experimentell als solche nicht erweisen lieſs. Gleichfalls braun, aber im durchfallenden Lichte erschienen milchig getrübte Stellen. Alle Verss., die eigentliche Ursache der Blaufärbung des Steinsalzes aufzuklären, blieben resultatlos. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 43—60.) ETZOLD.

Carl Benedicks, *Die Natur des Troostits.* Seine Beobachtungen führen Vf. in Übereinstimmung mit OSMOND, LE CHATELIER, HEYN, BOYNTON u. KOURBATOFF zu folgenden Schlüssen: 1. Der Troostit steht zwischen dem Martensit und dem Pearlit. — 2. Vom Troostit führt eine ununterbrochene Reihe zum Pearlit, jener ist ein Pearlit mit ultramikroskopischen Partikelchen von Zementit (sowie mehr oder weniger C). Damit stimmt überein, daſs der Troostit durch Reagenzien leicht angegriffen wird, daſs seine Härte zwischen der des Martensits u. Pearlits liegt und daſs er, aus C-reichem Stahl hergestellt, Zementit abgibt. — 3. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht der Troostit aus dem Martensit durch Umbildung in situ (daher der gleiche C-Gehalt). Danach ist BOYNTONs Annahme, der Troostit sei reines β-Eisen, sowie die KOURBATOFFs, derselbe sei eine Lsg. von C in Fe, unhaltbar. — 4. Troostit entsteht aus Martensit durch geeignetes Abschwächen des Härtungsverf., besonders wo sich Ferrit u. Zementit berühren. — 5. Augenscheinlich verhält sich der Troostit unter den Legierungen wie eine kolloidale Lsg. (Journal of the Iron and Steel Institute **1905**. 352—70. Juni. Upsala. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Bemerkungen über den Scheelit von Traversella.* (Vergl. COLOMBA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 281; C. **1906**. I. 1457.) Vf. beschreibt zunächst die von ihm beobachteten Kristallformen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. Vf. stimmt COLOMBO bei, daſs die in den natürlichen Scheelitkristallen beobachteten Winkelabweichungen unabhängig von der Zus. sind. Bei Verss. zur Darst. von Scheelit auf feuchtem Wege erhielt Vf. beim Mischen sehr verd., k. Lsgg. von $Na_2WO_4, 2H_2O$ und $CaCl_2$ nur anscheinend amorphe Ndd. Erst bei 3-monatlichem Stehen schieden sich sehr kleine Prismen ab. Bessere Resultate ergaben die Methoden von DREVERMANN und von MACÉ. Nach den Verss. hängt der Habitus der Kristalle von $CaWO_4$ in sehr starkem Maſse von den Bildungsbedingungen ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 558—65. 20/5.*) ROTH-Cöthen.

Windham R. Dunstan und **B. Monat Jones**, *Eine Varietät von Thorianit von Galle, Ceylon.* In einer früheren Mitteilung (Proc. Royal Soc. London **76.** Serie A. 253; C. **1905.** II. 568) waren Analysen von *Thorianit*proben mit variablem Urangehalt angegeben und die Vermutung ausgesprochen werden, dafs Uraninit u. Thorianit isomorph sind. Diese Annahme wird bestätigt durch die Analyse einiger ungewöhnlich grofser kristallinischer Stücke Thorianit aus dem Galledistrikt in Ceylon, die noch weit stärkere Differenzen im Urangehalt (11—30%), aufzeigen. In den kleineren Kristallen ist das Verhältnis von ThO_2 zu UO_2 = 2 : 1, doch kann dies auf einem Zufall beruhen. Die Radioaktivität der Stücke wurde von STRUTT durch Best. ihrer Emanationsfähigkeit ermittelt. Ihr Verhältnis zur Aktivität von gewöhnlichem Thorianit war das nach der Analyse zu erwartende. Es erscheint nicht zweckmäfsig, dieser neuen Varietät einen neuen mineralogischen Namen beizulegen. (Proc. Royal Soc. London **77.** Serie A. 546—49. 21/6. [10/5.*].) SACKUR.

Le Royer, A. Brun u. **Collet**, *Über die künstliche Darstellung des Periklases.* Bringt man Magnesiumoxyd in den elektrischen Flammenbogen, so bilden sich durchsichtige, körnig-kristallinische MM., sowie Kristalldrusen von Periklas. (Arch. Sc. phys. nat. Genève **18.** 260—62; Z. f. Kristall. **42.** 204. 22/6. Genf. Ref. STÖBER.) ETZOLD.

G. Cesàro, *Über die Formel des Milarits, des Leukophans und einiger verwandter Mineralien. Wichtigkeit des „Glühverlustes", Deutung der Zusammensetzung der intermediären, fluorhaltigen Silikate. Milarit* wird aufgefafst als wasserhaltiges Disilikat der Formel 1. — *Leukophan* kann als Salz der Säure $(H_2SiO_3)_3(H_4SiO_4) = H_{10}Si_4O_{12}$ angesehen werden, die Formel 2 kann, da F die Alkalimetalle gerade zu sättigen scheint, auch $(CaBe)_2Si_2O_{12}\cdot 4NaF$ geschrieben werden. — *Melinophan* dürfte die S. $(H_2SiO_3)_3(H_4SiO_4)_2 = H_{14}Si_5O_{17}$ enthalten und demnach die Formel 3 haben, welche, wenn man von dem Be teilweise vertretenden Al absieht, $(CaBe)_7(Si_5O_{17})_2\cdot 4NaF$ lautet. — *Barysilit* scheint ein Pb, Mn-Silikat der intermediären Säure $(H_2SiO_3)(H_4SiO_4)_2 = H_{10}Si_3O_{11}$ zu sein, in dessen Formel $Pb_4R^{II}Si_3O_{11} = 3SiO_2\cdot 4PbO\cdot RO$ das RO = MnO, MgO, CaO, H_2O zu setzen ist. — *Ganomalith* bekommt auf Grund von DANAS Analysen die Formel $4SiO_2\cdot 4PbO\cdot 3(Ca, Mn, H_2)O$ oder $5SiO_2\cdot 5PbO\cdot 4(Ca, Mn, H_2)O$. — *Hyalotekit* hat auf Grund seiner molekularen Zus. $12SiO_2\cdot R_2O_3\cdot 7{,}89\,RO\cdot 0{,}6H_2O\cdot 0{,}49F_2$ die Formel 4.

1.	2.	3.	4.
$Al_2Ca_2K_2(Si_2O_8)_3 + aq$	$(Ca_2Be)Na_4(BeF)_4(Si_2O_{12})$	$Ca_7(Be, Al_2)(Na, BeF)_4(Si_5O_{17})_2$	$\left(\begin{matrix}R_2^{III}.R_7^{II}\\R_2^{I}.R^{II}F\end{matrix}\right)(SiO_3)_{12}$

Bei Silikatanalysen ist die Unters. des „Glühverlustes" unbedingt nötig. Besteht derselbe zum Teil aus HF, so dürften in der Kieselsäure ein oder mehrere OH-Gruppen direkt durch F ersetzt sein und dann kann man die Zus. der Silikate durch einfachere Formeln ausdrücken. Durch passende Deutung des F-Gehalts lassen sich die Poly- und Disilikate auf Metasilikate, die intermediären Silikate auf Orthosilikate zurückführen. Analoge Erwägungen liefsen GROTH den Topas als orthokieselsaures Salz deuten. (Mém. de la Soc. Roy. d. Sc. de Liège [3] **5.** 1—30; Z. f. Kristall. **42.** 201—3. 22/6. Lüttich. Ref. STÖBER.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

R. Rieter, *Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse.* (Chem.-Ztg. **30.** 531. 30/5. Zürich. — C. **1906.** I. 1507.) BLOCH.

Theodore William Richards, *Notiz über die Anwendung des Nephelometers.* Vf. weist darauf hin, daſs die von WELLS (Amer. Chem. J. **35**. 99; C. **1906**. I. 1053) beschriebenen geschliffenen Glasplatten, wenn sie geeignet u. gleichmäſsig beleuchtet sind, wohl ein gutes Mittel darstellen, um die Geschwindigkeit der Veränderung, die ein gegebenes Gemisch erleidet, zu messen, daſs sie aber bei nephelometrischen Bestst. keineswegs das beste Vergleichsobjekt bilden, gerade weil sie von den verschiedenen Faktoren, die auf die Vergleichslsgg. einwirken, unbeeinfluſst bleiben. Es ist ein wesentliches Erfordernis bei der Anwendung des Nephelometers für analytische Zwecke, daſs die unbekannten Lsgg. genau in der gleichen Weise behandelt werden, wie die bekannten Normallsgg., die als Basis für den Vergleich dienen. (Amer. Chem. J. **35**. 510—13. Juni.) ALEXANDER.

Fritz Hinden, *Das Aufschlieſsen von Silikaten mittels Fluſssäure und Salzsäure.* Zur *Best. der Alkalien in Silikaten* versucht Vf. dieselben, statt wie meist üblich durch Fluſssäure und Schwefelsäure, mit Fluſs- und Salzsäure aufzuschlieſsen, um dadurch sofort die Basen als Chloride zu erhalten, indem er von der Annahme ausgeht, daſs aus der anfänglich durch Fluſssäure erhaltenen Lsg. des Gesteinspulvers durch mehrfaches Abdampfen mit starker Salzsäure die Fluſssäure vollständig wieder entfernt werden könne. Er zeigt dies zunächst an künstlich hergestelltem Calciumfluorid und Kieselfluorkalium, welche, wenn nicht zu viel Substanz angewendet wird, durch 4—6maliges Abdampfen mit HCl leicht in Chloride überführbar sind. Silikate müssen für diesen Zweck aufs feinste gepulvert werden. Zur Analyse wird ca. 1 g Substanz in einer Platinschale mit wenig W. durchfeuchtet und unter Zugabe von 10—15 ccm konz. HF auf dem Wasserbade abgedampft. Nach Aufnehmen mit 5—10 ccm HCl (1 : 1) setzt man wieder etwa 10 ccm HF hinzu, dampft nochmals ab und wiederholt das Abdampfen mit je 10—20 ccm HCl noch ca. 6mal; in der durch Zugabe von Salzsäure und W. erhaltenen Lsg. werden die Basen wie üblich bestimmt. Auf diese Weise wurden eine groſse Reihe natürlicher Silikate, Mineralien und Gesteine aufgeschlossen. Bei barium- oder bleihaltigen Gläsern war in der beschriebenen Weise kein vollständiger Aufschluſs zu erzielen; in diesen Fällen empfiehlt es sich, von dem Ungelösten abzufiltrieren u. dies nochmals mit HF und HCl zu behandeln. In allen Fällen scheint die Ggw. von Eisen den Aufschluſs zu begünstigen. — Zum Schluſs teilt Vf. noch die Analyse eines nach der beschriebenen Methode aufgeschlossenen Hornblendeschiefers mit, deren Resultat mit einer nach der Fluſs- und Schwefelsäuremethode ausgeführten Analyse recht gut übereinstimmt. (Z. f. anal. Ch. **45**. 332—42. Basel. Chem. Lab. des mineralog.-geolog. Inst.) DITTRICH.

F. F. Hanausek, *Technisch-mikroskopische Untersuchungen.* Die Arbeit stellt einen Nachtrag und eine Ergänzung zu des Vfs. Werk: „Lehrbuch der technischen Mikroskopie", Stuttgart, F. ENKE, 1901, dar. Von den mitgeteilten umfangreichen Unterss. und Gutachten sei das folgende erwähnt: Ein *Strohpapier* französischer Provenienz erwies sich als ein *Hirsestrohpapier*, als solches an den groſsen Haken- u. Riesenborsten, sowie den farbstoffführenden Schlauchzellen erkennbar. — Keine vegetabilische Faser besitzt auch nur annähernd eine so geringe Dicke wie die *Asbestfaser*; auch läſst sich u. Mk. die spezifische Art des Asbests nachweisen. — Ein Gespinst *Silvalin* enthielt 50% und mehr Sulfitzellulose und Baumwolle. — Folgendes sind die wichtigsten mikrochemischen Unterscheidungsmerkmale der echten *Maulbeerseide* von der *Kunstseide*: a) Echte Seide wird, mit Jodjodkaliumlsg. behandelt, braun, während Sulfitzelluloseseide farblos bleibt. b) Baumwollseide wird braun, mit verd. Jodlsg. dagegen hellviolett durchscheinend, bei darauffolgender Behandlung mit Papierschwefelsäure (Technische Mikroskopie, S. 99) wird sie tief-

blau. c) MILLONs Reagens gibt beim Kochen nur mit Maulbeerseide eine violette Färbung. Ebenso wird nur diese Seide von sd. FEHLINGscher Lsg. vollständig gel. Schwarz gefärbte echte Seide war in HCl selbst bei längerem Kochen nicht l. — Zur Aufquellung und Auflösung von Haaren (*Schaf-*, *Ziegen-* und *Kuhhaaren*) in ihre histologischen Elemente empfiehlt sich die Anwendung von KOH. (Mit. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] **15**. 163—86. 5/6. 1905. 247—68. 13/10. 1905 u. **16**. 99 bis 115. 1906. Wien. Vers.-Anst. für chemische Gewerbe K. K. Technolog. Gew.-Mus.)
ROTH-Cöthen.

Charles J. Robinson, *Die Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen bei Gegenwart von Kupferoxyd.* Für die Verbrennung halogenhaltiger Verbb. empfiehlt Vf., an Stelle von Bleichromat ein in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr anzuwenden u. nur in ähnlicher Weise, wie es MORSE u. TAYLOR (Amer. Chem. J. **33**. 602; C. **1905**. II. 508) für die Verbrennung S-haltiger Substanzen angegeben haben, eine mit Bleichromat gefüllte Patrone einzuschalten. Aus starker Kupferdrahtgaze wird ein 6—7 cm langer, gerade das Rohr ausfüllender Cylinder gedreht, dieser mit reinem Bleichromat gefüllt u. die Enden mit Kupferdraht verschlossen. Der Draht wird auch längs durch die Patrone geführt, damit sie leichter wieder aus dem Rohr entfernt werden kann. Diese Patrone wird vor dem Schiffchen in das Rohr eingeführt, und es ist nur darauf zu achten, daſs sie stark erhitzt ist, bevor die Zers. der Substanz beginnt. (Amer. Chem. J. **35**. 531—33. Juni. [April.] JOHNS HOPKINS-Univ.)
ALEXANDER.

Hartwig Franzen, *Über die Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse.* Das Natriumhydrosulfit eignet sich in der Gasanalyse vorzüglich zur *Absorption von Sauerstoff*, welche nach der Gleichung erfolgt:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O = 2NaHSO_3.$$

Es absorbiert 1 g $Na_2S_2O_4$ danach ca. 64 ccm O. Seine Vorteile sind: Gegenüber der alkal. Pyrogallollsg. der billigere Preis, die Verwendbarkeit in schwach alkal. Lsg. u. besonders die gleich groſse Absorptionsfähigkeit bei niederer Temperatur (0°) wie bei höherer; gegenüber Kupferoxydulammoniak: die Verwendbarkeit bei CO-haltigen Gasen; gegenüber P: seine Verwendbarkeit bei niederer Temperatur u. seine Indifferenz gegenüber Substanzen, welche die Oxydation des P verhindern. — Der Vf. löst 50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm W. und 40 ccm NaOH (500 g NaOH gel. in 700 ccm W.) und füllt diese Lsg. in eine HEMPELsche Pipette für feste Substanzen, die mit Eisendrahtnetzröllchen beschickt ist. Es bleibt so viel Lsg. in den Maschen, daſs bei nicht zu groſser O-Konzentration ein fünf Minuten langes ruhiges Stehen zur vollständigen Absorption genügt. 1 ccm der obigen Lsg. absorbiert ca. 10,7 ccm O, der Wirkungswert nach HEMPEL wäre ca. $2^1/_2$. — Für Bestst. in der Buntebürette nimmt man eine verdünntere Lsg. von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm W. + 50 ccm 10%ig. NaOH. Zur Absorption genügt hier 3 Minuten langes Schütteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2069—71. 16/6. [1/6.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)
BLOCH.

C. Alberto Garcia, *Bestimmung der organischen Substanz mit Permanganat in sauren und alkalischen Flüssigkeiten.* Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Bei Best. der organischen Substanz mit Permanganat in alkal. Lsg. wird bei Ggw. von freiem Ammoniak dieses zu salpetriger S. und Salpetersäure oxydiert, was einen Mehrverbrauch an Permanganat zur Folge hat. — Neben den im *Wasser* vorkommenden Ammoniumsalzen erhöht auch der N der N-haltigen organischen Substanz, welcher durch die Wrkg. von Permanganat und Alkali als Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, den Verbrauch an Permanganat. Bei Best. der tierischen organischen Sub-

stanz werden deshalb infolge der B. von albuminoidem NH_3 in alkal. Lsg. höhere Werte erhalten als in saurer. (Chem. News **93**. 295. 29/6. Lima. Peru. Hygien. Inst.) BLOCH.

J. G. Maschhaupt, *Welche Methoden für das Einstellen der Normalsäuren verdienen im Hinblick auf die gewünschte Einheit der Titerstellung verschiedener Laboratorien den Vorzug?* Vf. hat eine Anzahl Methoden der Titerstellung geprüft und ist zu folgendem Resultat gekommen: 1. Die $BaSO_4$-Methode und die Methode, mit Ammoniak trocken zu dampfen, verdienen keine Empfehlung. — 2. Die Oxalsäuremethode gibt noch recht auseinanderlaufende Zahlen. — 3. Die Titerstellung durch Dest. von Ammoniumsulfat gibt wohl untereinander gut übereinstimmende, mit Rücksicht auf die Natriumoxalatmethode aber zu hohe Zahlen. — 4. Die Methoden: Erhitzen von Natriumcarbonat (MERCK) und von Natriumoxalat geben gut übereinstimmende Resultate. Die verschiedenen Zahlen der Na-Oxalatmethode gehen aber noch etwas auseinander. Auf Grund der Unters. verdienen die meiste Empfehlung die Methode der Dest. von Ammoniumsulfat und Erhitzen von Na-Carbonat (MERCK). (Chemisch Weekblad **3**. 357—67. 9/6. [Mai.] Rijkslandbouw-proefstation Goes.) LEIMBACH.

A. Seyewetz u. Bloch, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der hydroschwefligen Säure in den Hydrosulfiten und ihren Verbindungen mit Formaldehyd.* Die hydroschweflige S. und die Hydrosulfite reduzieren die Haloidsalze des Ag zu metallischem Ag, während die Zersetzungsprodd. der hydroschwefligen S., wie Sulfite, Bisulfite u. Hyposulfite, auf die genannten Silbersalze nicht einwirken. Verwendet man eine Lsg. von AgCl in überschüssigem NH_3, so tritt die Reduktion $2AgCl + 4NH_3 + Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O = 2NaCl + 2(NH_4)_2SO_3 + Ag_2$ augenblicklich ein. Die Formaldehydverbb. der hydroschwefligen S., z. B. das *Hyraldit*, $NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O$, setzen sich mit der ammoniakalischen AgCl-Lsg. glatt bei 80° um. Angewandt wird in beiden Fällen etwa das Vierfache der theoretischen Chlorsilbermenge. Diese neue Bestimmungsmethode ist leicht ausführbar und gibt genauere Resultate, als das Kupferoxyd- u. Indigokarminverf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 293—97. 5/4. Lyon. École de chim. industr.) DÜSTERBEHN.

C. Van Eijk, *Die Untersuchung auf Anwesenheit von weißem Phosphor in Zündhölzern.* Die Fabrikation der Zündhölzer, die an Stelle des verbotenen weißen Phosphors Köpfchen aus Phosphorsesquisulfür, P_4S_3, haben, leidet unter dem Umstand, daß auch das P_4S_3 die Phosphorrk. nach MITSCHERLICH gibt. Vf. sucht dem durch Ausarbeitung der Untersuchungsmethoden abzuhelfen. Ein Mittel ist z. B. die Best. der Temperatur, bei der das Leuchten beginnt. Ein Reagenzrohr mit 250 mg phosphorfreiem P_4S_3 leuchtete bei über 70°, ein gleichzeitig in demselben Wasserbad erwärmtes, mit 250 mg P_4S_3 und 0,02% P beschicktes Rohr schon unterhalb 60°. Sicherer ist es, das fragliche Präparat mit einer Lsg. von Pb-Acetat zu destillieren. Das P_4S_3 wird hierbei zers. und ein Leuchten nur beobachtet, wenn weißer P beigemischt war. Die Rk. zeigte sich noch für 0,02 mg P empfindlich. Da auch die Ggw. von rotem P bei der MITSCHERLICHschen Methode Ursache des Leuchtens sein kann, tut man gut, das Präparat in CS_2 zu lösen und erst den Verdampfungsrückstand auf weißen P zu untersuchen.

Als empfindliche und einfache Methode der Best. weißen P neben P_4S_3, mit der man noch 0,004 mg weißen P nachweisen kann, gibt Vf. an, die Streichholzköpfchen mit CS_2 auszuziehen, die CS_2-Lsg. in dunkler Kammer freiwillig verdampfen zu lassen und den Rückstand leicht zu zerreiben. Bei Ggw. von weißem P tritt hierbei Leuchten auf. Die Methode von MÖRNER, nach der die Zündholzköpfchen,

in einer Literflasche mit 50—100 ccm saurer Bleiacetatlsg. geschüttelt, in die Atmosphäre PH_3 entsenden, der durch Filter, die mit Goldchloridlsg. getränkt sind, nachgewiesen wird, genügt den Ansprüchen nicht, weil auch roter P bisweilen PH_3-haltig ist, und P_4S_3 selbst umkristallisiert in feuchtem Zustand über 30° PH_3 entwickelt. Auch die Methode von VIGNON, der H über P-haltiges P_4S_3 leitet und den P in der Grünfärbung der Flamme oder dem Leuchten des im Dunkeln ausströmenden Gases erkennt, und die Methode von ARONSTEIN (Chemisch Weekblad 3. 283; C. **1906**. I. 1906), der in Ausbildung der Methode von VIGNON zum H Luft leitet und dann in der Leitungsröhre selbst das Leuchten beobachtet, sind weder sehr empfindlich, noch einfach.

Störend beim Auffinden weifsen Phosphors in P_4S_3 ist auch die Ggw. von Terpentin. Läfst man an der Stelle, wo bei der MITSCHERLICHschen Methode der Wasserdampf in den Kühler eintritt, nach HABERMANN und OESTERREICHER (Z. f. anal. Ch. **40**. 761; C. **1902**. I. 442) W. zutropfen, so kann man noch 0,04 mg = 0,2% weifsen P bei Zusatz von bis zu 4% Terpentin zum P_4S_3 nachweisen. Die Methode des freiwilligen Verdampfens der CS_2-Lsg. und Zerreibens des Rückstandes liefs noch 0,02 mg = 0,2% weifsen P neben 4% Terpentin und 0,4% weifsen P neben 6% Terpentin nachweisen. Mit der Methode ARONSTEIN sind schon bei Ggw. von 2% Terpentin 0,6% = 0,12 mg weifser P in einer CS_2-Lsg. von P_4S_3 nicht mehr anzuzeigen. Nach Verdampfen des CS_2 im CO_2-Strom wird die Methode allerdings empfindlicher, ohne aber die anderen Methoden zu erreichen. (Chemisch Weekblad **3**. 367—71. 9/6. 404—8. 23/6. [1/6.] Breda.) LEIMBACH.

Georg Schliebs, *Verwendung von Druckluft bei der Superphosphatanalyse.* Vf. verwendet Druckluft zum Treiben der RAABEschen Turbine, welche zum Ausrühren des Magnesiumammoniumphosphatnd. dient. Ebenso bläst er zur Best. der wasserlöslichen P_2O_5 in Superphosphaten komprimierte Luft durch die Lsg., statt sie, wie sonst üblich, zu schütteln; die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen fast genau überein. (Chem.-Ztg. **30**. 584. 13/6. Martinez. Californien. Lab. der chem. Fabrik Mountain Copper Co.) DITTRICH.

Gunner Jörgensen, *Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel.* Ehe Vf. sich zu den Düngemitteln wendet, beschreibt er seine Verss. mit reinen Substanzen und die dazu benutzten Präparate und Reagenzien. Da die bisherigen Methoden zur Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat aus kalter Lsg. nicht immer gleichmäfsige Resultate ergeben, führt Vf. diese Fällung bei Siedehitze aus und kommt auf Grund einer grofsen Reihe von Vorverss. zu folgender Arbeitsweise: Man löse den Molybdännd. in $2^1/_2$%ig. NH_3, so dafs man bei etwa 0,2 g P_2O_5 100 ccm, bei kleineren Ndd. entsprechend weniger, erhält. Diese Lsg. wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise unter Umschütteln mit 15—20 ccm ammoniumchloridhaltiger Magnesiumlsg. (50 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ u. 150 g NH_4Cl im l) versetzt, bezw. bei kleineren Mengen P_2O_5 mit weniger, etwa $^1/_5$ der verwendeten NH_3-Lsg. entsprechend; der anfänglich voluminöse Nd. wird rasch kristallinisch, besonders wenn man während des Abkühlens häufig umschüttelt. In diesem Falle kann man schon nach 4 Stunden oder ebensogut auch erst nach Stehen über Nacht filtrieren u. den Nd. in der üblichen Weise weiter behandeln; die mit verschiedenen Mengen Phosphatlsgg. gemachten Analysen ergaben sehr genaue Resultate, welche, wenn die angewandte Menge P_2O_5 = 1 gesetzt wird, höchstens ein Plus oder Minus von 0,0004 $Mg_2P_2O_7$ ergaben.

Die Molybdänfällung geschieht nach den Erfahrungen des Vfs. am besten in der Kälte unter nachherigem, 10 Minuten langem Erwärmen bei 50° auf dem

Wasserbade und unter wiederholtem Umschütteln durch eine Lsg., welche hergestellt ist durch Vermischen von 300 ccm Molybdänlsg. (1000 g Molybdänsäure in 3000 ccm 10%ig. NH_3, oder 1000 g Ammoniummolybdat in 2800 ccm 7%ig. NH_3) mit 700 ccm 33,7%ig. HNO_3 (D. 1,21). Bei geringem Überschuſs an Molybdänlsg. dürfen nur kleine Mengen freier S. zugegen sein, während bei groſsen Molybdänmengen ein Überschuſs von S. nichts schadet. Die Ggw. von Arsensäure stört bei dieser Art der Fällung kaum, da sie erst bei stärkerem Erhitzen ausfällt. Zum Auswaschen des Mo-Nd. wird eine salpetersaure Ammoniumnitratlsg. (1% HNO_3, 5% NH_4NO_3) verwendet.

Die Citratfällungsmethode muſs ebenfalls in der Siedehitze angewendet werden; die zu verwendende Ammoniumcitratlsg. wird erhalten durch Neutralisieren von 220 g Citronensäure mit NH_3 und Auffüllen mit W. zum Liter. Zu der Phosphatlsg. gibt man ein Gemisch von 25 ccm, oder bei gröſseren Ca-Mengen von 30 ccm der Ammoniumcitratlsg. und 25 ccm 10%ig. NH_3, erhitzt zum Sieden und fällt durch Zugabe von reichlich (30—40 ccm) Magnesiumlsg. Nach 4 Stunden, bei kleinen Mengen Phosphorsäure nach Stehen über Nacht, kann filtriert werden, doch ist in der Zwischenzeit öfters zu schütteln. Bei Ggw. von Ca-Verbb., Sulfaten u. besonders Arsen- und Kieselsäure, ist die Citratmethode unsicher, noch leidlich brauchbar bei nicht zu groſsen Ferri- und Aluminiummengen.

Für Düngemittel empfiehlt sich daher in allen Fällen die Molybdän-Magnesiummethode als die zuverlässigste, doch ist die Citratmethode in einigen Fällen brauchbar. Die l. Pyrophosphate lassen sich durch Kochen mit Salpetersäure in Orthophosphate überführen. Alle seine Behauptungen stützt Vf. durch eine groſse Zahl unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführter Analysen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 273—315. Kopenhagen. V. Steins Lab.) Dittrich.

M. Kling u. O. Engels, *Zur Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen und Mischdüngern nach der von Neubauer modifizierten Finkenerschen Methode.* Vff. verwenden die Neubauersche Methode (Z. f. anal. Ch. **39**. 481—502; C. **1900**. II. 990) seit 6 Jahren mit gutem Erfolg, haben aber einige Änderungen daran angebracht. Zum Abfiltrieren der Ndd. verwenden sie den Neubauer-Gooch-Tiegel u. zur Reduktion des Kali-Nd. im Leuchtgasstrom einen besonderen App. (siehe Original); zum Ausrechnen der gewogenen Menge Platin auf K_2O haben sie unter Zugrundelegung des Neubauerschen Faktors 0,48108 bei Anwendung von 0,5 g Substanz eine Tabelle berechnet. Die Ndd. waschen sie nur mit A. (ohne Ä.) aus und stellen die Tiegel dann auf eine warme Platte. Nach der Reduktion im Gasstrom glühen sie die Tiegel noch 2 Minuten über einem Teclubrenner, um vollständige Reduktion zu erzielen. Statt der 5%igen HNO_3 verwenden sie 15%ige, welche auch alle Sulfate, namentlich Gips, löst, und stellen die damit ausgewaschenen Tiegel in eine ebenfalls 15%ige HNO_3 enthaltende Porzellanschale, welche sie noch ½ Stde. auf dem sd. Wasserbad erwärmen; schlieſslich werden die Tiegel mit w. W. u. A. gewaschen, getrocknet u. gewogen. Vergleichsanalysen nach der oben beschriebenen „neuen“ u. der bisher an den landwirtschaftlichen Versuchsstationen gebräuchlichen „alten“ Methode im Kainit gaben Differenzen von —0,40 bis +0,32% K_2O.

Zur Kalibest. in Superphosphaten müssen die NH_4-Salze und der gröſste Teil der Phosphorsäure entfernt werden. Es geschieht dies durch Behandeln des wss. Auszuges, welcher durch ½-stdg. Schütteln von 20 g Dünger mit 800 ccm W. und Auffüllen zum Liter erhalten wird, mit NH_3 u. $(NH_4)_2CO_3$, Eindampfen des Filtrats u. schwaches Glühen des Rückstandes; dieser wird nach Aufnehmen mit HCl mit Platinchlorid eingedampft. Die Anwesenheit von Phosphaten übt, wie Vff. an einer Reihe Analysen von Gemischen reiner Substanzen zeigten, keinen störenden Einfluſs aus, und die Resultate, welche sie bei Kalisuperphosphat, Kaliammoniak- und

Kalisalpetersuperphosphat nach der alten und nach der neuen Methode erhielten, stimmen recht gut überein. Nach einer anderen Methode wird der wss. Auszug eingedampft, schwach geglüht und nach sorgfältigem Verreiben gut mit W. ausgezogen; im Filtrat wird dann das Kali bestimmt. Auch diese Methode gibt leidlich gute Resultate. (Z. f. anal. Ch. **45**. 315—32. Speyer. Landw. Kreisversuchsstation.)

DITTRICH.

Richard Lasecker, *Zur Analyse von Natriumsuperoxyd.* Für die Praxis ist nur die Gesamtmenge des aus Na_2O_2 entbundenen „aktiven O" maßgebend. Die Probenahme muß sehr sorgfältig erfolgen, da einzelne Partien erhebliche Schwankungen im O-Gehalt zeigen können. Für die Wertbest. kommt nur das gasvolumetrische Verf. von ARCHBUTT-GROSSMANN (The Analyst **30**. 3; C. **95**. I. 509; Chem.-Ztg. **29**. 138; C. **1905**. I. 832), das auch dem jodometrischen von RUPP (Arch. der Pharm. **240**. 437; C. **1902**. II. 962) überlegen ist, in Betracht. — Man wägt am besten die gut durchmischte Probe so rasch als möglich unter Anwendung eines Wägegläschens mit 2 Glasfüßen u. schiffchenartigem, eingeschliffenem Glasstopfen, nebst einem Nickellöffelchen, verteilt sie gut, daß nichts der Zers. entgeht, im äußeren Raum des Anhängefläschchens, füllt dann wieder rasch auf eine Einwage von je 0,5—0,8 g Na_2O_2 15 ccm verd., reiner H_2SO_4 (1 : 10) + 2 Tropfen gesättigter Kobaltnitratlsg (bei 0,8—0,9 g 18 ccm, resp. 3 Tropfen) in den inneren Cylinder, verbindet das Anhängefläschchen rasch mit der Gasmeßbürette und läßt die Zersetzungsflüssigkeit allmählich in kurzen Pausen und in stufenweise immer größer werdenden Portionen unter gelindem Hin- und Herbewegen des Anhängefläschchens, das durch Einstellen in W. gekühlt wird, einlaufen. Zur O-Messung benutzt man ein Instrument, dessen Teilung (in 0,1 oder 0,2) bis 140 ccm reicht, und welches behufs rascheren Temperaturausgleiches des Gases mit Umhüllungsrohr (Wassermantel) versehen ist. Beim Anhängefläschchen hat der innere Cylinder vorteilhafter einen Fassungsraum von etwa 25 ccm statt der üblichen 20 ccm. Das weitere Verf. ist das bekannte. Die vom Vf. untersuchten Sorten zeigten 0,1711 bis 0,1901 g O. — Die Best. der Gesamtalkalinität durch Lösen von ca. 0,5 g Na_2O_2 in W., Zers. durch Kochen, Titration mit $^1/_1$- oder $^1/_2$-n. H_2SO_4 und Methylorange, weiteres die Best. des Fe u. Al mit NH_3, der D. durch Wägung unter wasserfreiem Bzl. bieten bei der Bewertung wenig Anhaltspunkte. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 164—66. 15/6. Brünn.)

BLOCH.

F. Kaufmann, *Metallhüttenkunde.* Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. **30**. 539—41. 2/6.)

BLOCH.

Roger Clark Wells, *Notiz über die Bestimmung opalescierender Silberchloridniederschläge.* Bei der Erörterung des Einflusses, den der Zeitfaktor bei der nephelometrischen Best. von Silberchloridndd. ausübt (vgl. Amer. Chem. J. **35**. 99; C. **1906**. I. 1053), hatte Vf. auch die Beeinflussung besprochen, die das Atomgewicht des Na dadurch erfährt. Dabei wurde versehentlich das Verhalten starker Opaleszenzen zu Grunde gelegt, während bei der Best. des Atomgewichtes des Na nur sehr schwache Opaleszenzen in Frage kommen. Die Korrektur, die das Atomgewicht des Na deshalb erfahren müßte, würde weniger als 0,001 einer Einheit betragen u. kann vollkommen vernachlässigt werden. Die Zeitfaktoren müssen bei nephelometrischen Bestst. sorgfältig kontrolliert werden, wenn es sich um starke Opaleszenzen handelt, bei schwachen Opaleszenzen hören sie auf, stärker variabel zu sein. (Amer. Chem. J. **35**. 508—9. Juni.)

ALEXANDER.

Julius Petersen, *Qualitativer Nachweis von Gold und Platin in der anorganischen Analyse.* An Stelle der üblichen Trennung von Au, Pt, Sb u. As im

H_2S-Nd. fällt Vf. durch Zugabe von Zinkdrehspänen zu der schwach sauren Lsg. der Metalle Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, Pt, Au, As, Sb Sn, sowie etwas Co und Ni. Nach etwa $^1/_4$-stdg. Erwärmen wird der Nd. ausgewaschen und mit schwacher HCl erwärmt; dadurch löst sich Cd, Sn und etwas Co. Nach gutem Auswaschen wird der Rückstand mit schwacher HNO_3 gekocht, wodurch Hg, Pb, Cu, Bi und Ni in Lsg. gehen, während Au u. Pt nebst Sb u. H_3SbO_4 zurückbleiben. Durch Glühen dieses Restes mit 1—2 Tln. NH_4NO_3 und 5 Tln. NH_4Cl im Porzellantiegel verflüchtigt sich Sb als Chlorid, während Au und Pt zurückbleiben und nach Lösen in Königswasser durch konz. NH_4Cl-Lsg., bezw. SO_2 oder alkal. H_2O_2 nachgewiesen werden können. Die obigen salz- und salpetersauren Lsgg. werden vereinigt und in gewöhnlicher Weise weiter geprüft. Auf As und Sb muſs in einer besonderen Portion untersucht werden, ebenso auf Zn, da dies zur Fällung benutzt war. Zum Nachweis des letzteren fällt man die ursprüngliche Lsg. mit Na_2CO_3, löst den Nd. in schwacher HCl, leitet H_2S ein u. versetzt mit reichlich Natriumacetat; dadurch scheidet sich ZnS ab. (Z. f. anal. Ch. **45**. 342—44. Kopenhagen. Chem. Lab. der polytechn. Lehranstalt.) DITTRICH.

Reiser, *Beitrag zur Beurteilung von Mörtelproben.* Nach den baupolizeilichen Vorschriften sind für Mörtel auf 1 Vol.-Teil gelöschten Kalk 3 bis höchstens 5 Tle. Sand zu nehmen. Die Analyse ergibt meistens 1 Teil Kalk : 8—10 Tln. Sand. Da nun 1 cbm trocknes $Ca(OH)_2$ 63 kg und 1 cbm Sand 146 kg wiegt, muſs man die durch die Analyse gefundenen Zahlen durch die betr. „Raumgewichte" dividieren, um die der Praxis mehr entsprechenden Volumenverhältnisse zu erhalten. (Chem.-Ztg. **30**. 585. 13/6. Kalk.) DITTRICH.

M. Nicloux, *Bestimmung von kleinen Mengen Chloroform; ihre Bestimmung: 1. in der Luft; 2. in irgend einer wässerigen Flüssigkeit, insbesondere im Blut.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 321—30. 5/4. — C. **1906**. I. 597.) DÜSTERBEHN.

Maurice Nicloux, *Bestimmung von Alkohol im Chloroform.* In einem Reagenzrohr schüttelt man 5 ccm des betreffenden Chlf., bezw. 10 ccm, wenn das Chlf. weniger als 2‰ A. enthält, mit 20 ccm W., läſst die Fll. sich trennen u. bestimmt in der wss. Schicht den Alkohol in folgender Weise: 5 ccm dieser alkoh. Fl., welche im Maximum 2‰ A. enthält, versetzt man in einem Reagenzrohr mit 0,1—0,2 ccm einer 1,9%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und 4,5—6 ccm reiner konz. H_2SO_4, läſst dann von neuem $K_2Cr_2O_7$-Lsg. hinzufliefsen, die Fl. nach jedem Zusatz zum Sieden erhitzend, bis die Farbe von Grünblau in ein beständiges Grüngelb umgeschlagen ist. Fll., die mehr als 2‰ A. enthalten, sind entsprechend zu verdünnen. 1 ccm der 1,9%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. entspricht einem Alkoholgehalt von 1‰. Zur Kontrolle des gefundenen Wertes wiederholt man die Best. zweimal mit je 5 ccm der alkoh. Fl., indem man zu den ersten 5 ccm 0,1 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lsg. mehr, zu den zweiten 5 ccm 0,1 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lsg. weniger hinzusetzt, als dem bei der ersten Best. gefundenen Alkoholgehalt entspricht. Im ersteren Falle muſs die Farbe der Fl. grüngelb, im letzteren Falle grünblau sein. — Enthält die alkoh. Fl. weniger als 1‰ A., so ist eine 0,95%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. zu verwenden. — Im Anschluſs hieran empfiehlt Vf. die Benutzung von 6 Paar Vergleichsröhren mit blaugrüner u. gelbgrüner Färbung. Von den Röhren enthalten je zwei 2, 1,5, 1,0, 0,8, 0,5, 0,2‰ A. Die eine Reihe erhält zur Erzielung der gelbgrünen Färbung 2, 1,5, 1,0, 0,8, 0,5, 0,2 ccm, die andere zur Erzielung der blaugrünen Färbung 1,9, 1,4, 0,9, 0,75, 0,45, 0,15 ccm der 1,9%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. — Die Best. erfordert höchstens 5 Minuten. Der relative Fehler der Methode beträgt bei Ungeübten etwa 5%, der absolute $^1/_{10\,000}$ ccm A.

für die Verdünnungen von 1—2‰, $^1/_{20\,000}$ ccm A. für solche unter 1‰ A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 330—35. 5/4.) DÜSTERBEHN.

F. Russ u. B. Larsen, *Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Formaldehyd.* Vff. untersuchten zunächst Handelsaldehyd in verschiedenen Verdünnungen (0,8, 0,4, 0,15, 0,1 u. 0,05%) nach der jodometrischen Methode von ROMIJN (Z. f. anal. Ch. **36**. 18; C. **97**. I. 310) u. der Ammoniakmethode von LEGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1335) u. fanden, daſs mit wachsender Verdünnung steigende Aldehydwerte erhalten werden, und zwar höhere Werte mit der Jodmethode als mit der Ammoniakmethode; bei Konzentrationen über 0,8% ist dagegen eine erhebliche Verschiedenheit der Resultate nicht mehr wahrzunehmen. Auch nach der ORCHARDschen Silbermethode (The Analyst **22**. 4; C. **97**. I. 441) fand ein Anwachsen der Aldehydwerte statt, jedoch in geringerem Maſse. Bei reinem Aldehyd (durch Vergasung von reinstem Trioxymethylen im N-Strom und Auffangen des Gases in W. erhalten) verglichen Vff. die jodometrische u. die Ammoniakmethode mit der Sulfitmethode LEMMEs (Chem.-Ztg. **27**. 896; C. **1903**. II. 911) und fanden, daſs die gefundenen Werte bei den verschiedenen Methoden von der Konzentration unabhängig sind, nur muſs durch einen blinden Versuch bei der Sulfitmethode ermittelt werden, wieviel ccm $^1/_{10}$-n. HCl nötig sind, um die durch den Formaldehyd ungebunden gebliebene Sulfitmenge in einem auf das gleiche Volumen wie die eigentliche Probe verd. Lsg. zu neutralisieren; diese Menge ist abzuziehen. Zusatz von Methylalkohol oder Aceton, den hauptsächlichsten Verunreinigungen des Handelsaldehyds zu reinem Aldehyd liefert nach der Jodmethode zu hohe Werte; mit steigender Verdünnung nehmen diese hohen Aldehydwerte jedoch wieder ab. Eine Erklärung für die auffallenden Resultate bei Handelsaldehyd läſst sich also dadurch nicht geben. Zur Prüfung auf Reinheit empfiehlt es sich jedoch, auch einige Bestst. unter 0,5% vorzunehmen. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] **16**. 85—98. Wien.) DITTRICH.

Bergdoldt, *Zur Beurteilung des Malzes nach der Schnittprobe.* Die Ergebnisse der Schnittprobe von Malz sind auſser von der Heterogenität der einzelnen Malzkörner, von der individuellen Beurteilung und der geringen zur Prüfung kommenden Körnerzahl besonders abhängig von dem dazu verwendeten Farinatom u. dem Umstand, wie das Malzkorn in den betreffenden App. fällt. Zur einwandsfreien Beurteilung müſste das einzelne Korn jedesmal genau der Länge und Breite nach in der Mitte durchschnitten werden, was aber praktisch nicht durchführbar ist. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 365—66. 15/6. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) DITTRICH.

Georg Gregor, *Zur qualitativen Zuckerbestimmung mit Nylanders Reagens.* Vf. berichtet über einen von ihm beobachteten Fall, wonach ein kurz nach dem Genusse von Spargeln entleerter, zuckerfreier Harn beim Kochen mit NYLANDERs Lsg. deutliche Bräunung der Fl. u. Schwärzung des Erdphosphatnd. zeigte. Diese Erscheinungen dürften auf die Wrkg. des nach dem Genusse von Spargeln im Harn auftretenden Methylmerkaptans zurückzuführen sein. (Pharm. Post **39**. 361. 10/6 Czernowitz.) DÜSTERBEHN.

G. H. Van der Wal, *Der Nachweis von Gentian* gelingt, wenn man das aus Gentian nach LECONTE und BAUMERT abgeschiedene Gentisin in A. auflöst, die Lsg. eindampft und den Rückstand vorsichtig der Sublimation unterwirft. Die erhaltenen Nädelchen haben charakteristisches Aussehen und werden nur dann nicht erhalten, wenn herba cardui. ben., herba centaurii min. oder summit. absinth. anwesend sind. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 587—90. 9/6. [Mai.] 's Gravenhage. LEIMBACH.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Berberin).* Bringt man je eine Messerspitze voll Berberinchlorhydrat mit einem Tropfen konz. $SnCl_2$-, bezw. $BiCl_3$-Lsg. zusammen und erwärmt die gelb gefärbten Lsgg., so färbt sich die wismuthaltige Fl. braunrotschwärzlich, während die zinnhaltige unverändert bleibt. — Wird die tiefgelbe Lsg. von Berberinchlorhydrat in konz. H_2SO_4 erwärmt, so schlägt die Farbe allmählich in Dunkelgrün um, während die gelbe Farbe einer salpetersauren Lsg. beim Erwärmen in Rotbraun übergeht. Der letztere Farbenumschlag tritt ebenfalls ein, wenn die gelbe salzsaure Lsg. des Berberinchlorhydrats mit einem Kriställchen $KClO_3$ versetzt wird. — 40%ig. Kalilauge erzeugt mit dem Alkaloidsalz eine intensiv gelb gefärbte, Ausscheidungen von gleicher Farbe enthaltende Fl., die beim Erhitzen einen schmutzig gelben bis schwärzlichen Ton annehmen. — Kupfersulfat, 36%ig. Formaldehydlsg. und Quecksilberchlorid gaben keine charakteristischen Rkk. — Ein Gemisch von Berberinchlorhydrat u. Quecksilberoxydulnitrat wird durch konz. H_2SO_4 tiefschwarz gefärbt, welche Farbe beim Stehen an der Luft innerhalb 24 Stdn. in Gelbrot übergeht. — Durch eine konz. KCNS-Lsg. wird der Trockenrückstand einer Berberinchlorhydratlsg. beim Erhitzen grün gefärbt; beim Stehen an der Luft nimmt die Farbe an Intensität zu. — Ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und Ammoniumpersulfat wird durch konz. H_2SO_4 geschwärzt. — Wird 1 Tropfen Berberinchlorhydratlsg. mit 1 Tropfen starker $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt, die Fl. eingetrocknet u. der gelbrötliche Rückstand mit konz. H_2SO_4 versetzt, so entsteht eine schwärzlichgrüne bis schwarze Färbung. — Versetzt man ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und $NaJO_3$ mit 1 Tropfen HCl, so nimmt die Mischung eine graphitgraue Färbung an, die auf Zusatz von 1 Tropfen 40%ig. Kalilauge bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Gelb übergeht. — Bringt man in die Mitte des Verdunstungsrückstandes der Berberinchlorhydratlsg. etwas Ammoniummetavanadat und gibt 1 Tropfen HCl hinzu, so beobachtet man die B. einer braunen Ausscheidung, die sich allmählich schwärzlichgrau färbt. — Bringt man etwas Berberinchlorhydrat in die farblose Lösung von α-Naphtol in 40%ig. Kalilauge, so färbt sich ersteres sofort tiefrotbraun, während die Fl. zunächst nicht verändert wird. — Ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und α-Nitroso-β-naphtol färbt sich auf Zusatz von Kalilauge intensiv dunkelgrün; konz., k. H_2SO_4 löst die M. mit intensiv schwarzgrüner Farbe. — Wird der gelbe Verdunstungsrückstand der Berberinchlorhydratlsg. mit 1 Tropfen einer konz. Kobaltnitratlsg. erhitzt, so erscheint eine gelbbraune bis violettrote Färbung, die beim Erkalten der M. in Gelb umschlägt. Bei wiederholtem Erhitzen und Erkaltenlassen erscheint der gleiche Farbenumschlag von neuem. — NH_3 erzeugt in einem Gemisch von Berberinchlorhydrat und Nickelsulfat eine grüngelbe Mischfarbe, die beim Eintrocknen der M. in der Hitze in Gelb übergeht. — Wird ein Gemisch von Berberinchlorhydrat und Pikrinsäure mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 befeuchtet, so färbt sich die M. augenblicklich dunkelgrün und beim Erhitzen tief schwarzgrün. (Pharm. Centr.-H. **47**. 473—78. 14/6.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Chinoidin.* (Vgl. Pharm. Zeitung **50**. 314. 437. 877; C. **1905**. I. 1438; II. 172. 1560.) Wird etwas Chinoidin mit einem Tropfen einer konz. Kupfersulfatlsg. befeuchtet, so färbt sich die M. lebhaft dunkelgrün; der beim Eintrocknen verbleibende Rückstand von gleicher Farbe wird auf Zusatz eines Tropfens einer konz. Methylaminchlorhydratlsg. fast augenblicklich hellgrün. Wird nach erneutem Eintrocknen der M. der Rückstand nunmehr mit einem Tropfen konz. Kalilauge versetzt, so entsteht sogleich eine tiefblaue Farbe. — Bringt man zu einem Körnchen Chinoidin einen klaren Kristall von Quecksilberoxydulnitrat und einen Tropfen W. und erwärmt, so erhält man eine Lsg. von schmutzig gelbgrüner Farbe, die zu einem gleichartigen Firnis ein-

trocknet; letzterer wird durch einen Tropfen 30%ig. Essigsäure mit schmutziggelber Farbe gel. — Wenig charakteristisch sind die Rkk. mit $HgCl_2$, $BiCl_3$, $SnCl_2$, H_2SO_4, Chromsäure, Vanadinsäure, Ammoniumpersulfat, HNO_3. — In 36%ig. Formaldehydlsg. ist das Chinoidin in der Wärme völlig mit hell- bis dunkelgrüner Farbe l. — Trocknet man ein Gemisch von Chinoidin und Pikrinsäure zusammen mit einem Tropfen 40%ig. Kalilauge ein und gibt zu dem fast trocknen Rückstande einen Tropfen einer kons. KCNS-Lsg., so tritt fast augenblicklich eine schöne, rotbraune Färbung auf. — Eine wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg. löst in der Wärme das Chinoidin nahezu völlig auf und hinterläfst einen viel heller grün gefärbten Verdunstungsrückstand, als die verd. SS. — Weiter beschreibt Vf. ausführlich eine Rk. des Chinoidins mit Kobaltnitrat u. Ammoniumheptamolybdat. (Pharm. Zeitung 51. 532—33. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Thos. B. Stillman u. Peter T. Austin, *Die chemische Analyse der Dynamitgelatine.* Man trocknet 10 g fein zerschnittene Dynamitgelatine über $CaCl_2$ (Differenz = W.), erschöpft die trockne M. bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Gemisch aus 1 Tl. absol. A. und 2 Tln. Ä., bringt den Rückstand auf ein Filter und wäscht ihn mit Ä.-A. aus. Man erhält so Rückstand I. u. Lsg. I. Letztere dunstet man ohne Anwendung von Wärme auf 100 ccm ein, fällt durch Zusatz von 100 ccm Chlf. die l. Nitrozellulose aus und dunstet das Filtrat über $CaCl_2$ bis zum konstanten Gewicht ein. Den Rückstand, welcher das Nitroglycerin, event. Harz, S, Paraffin u. Nitrate enthält, zieht man wiederholt mit wenig k. W. aus, dampft die erhaltene Lsg. ein und bringt den Rückstand, die Nitrate, zur Wägung. Die von den Nitraten befreite Masse titriert man in Ggw. von Phenolphtaleïn mit alkoh. n. Kalilauge (1 ccm = 0,330 g Harz), setzt nach beendigter Titration überschüssige alkoh. n. Kalilauge zu, dampft bis nahezu zur Trockne, nimmt mit W. wieder auf (eine Abscheidung von fl. Nitroglycerin während des Eindampfens deutet auf unvollständige Verseifung hin) u. schüttelt die wss. Lsg. mit Ä. aus. Die äth. Lsg. enthält das Paraffin. Die wss. Lsg. versetzt man mit Brom, um event. vorhandenen S zu oxydieren, säuert die Fl. mit HCl an und kocht; nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene Harz ab, bringt es zur Wägung, um den durch Titration gefundenen Wert zu kontrollieren, u. bestimmt im Filtrat den S in üblicher Weise durch $BaCl_2$. Aus der Differenz berechnet man die Menge an vorhandenem Nitroglycerin.

Den Rückstand I. erschöpft man mit h. W.; den ungelöst gebliebenen Anteil trocknet man bei 70°, wägt und behandelt die M. — Holzmehl + S — mit CS_2. Die wss. Lsg. dampft man zur Trockne, erhitzt auf 110° bis zum konstanten Gewicht (Nitrate + Holzextrakt), dampft die M. mit etwas verd. HNO_3 nochmals ein, trocknet und wägt wiederum; aus der event. Differenz lassen sich vorhandene Carbonate berechnen. Die getrocknete M. schm. und glüht man vorsichtig über einer Bunsenflamme, läfst erkalten, dampft mit etwas verd. HNO_3 ein u. erhitzt auf 110° bis zum konstanten Gewicht (K- u. Na-Nitrat). Aus der Differenz ergibt sich das Gewicht des in W. l. Holzmehlextraktes + etwa vorhandenem Ammoniumnitrat. Will man das Ammoniumnitrat und Holzextrakt getrennt bestimmen, so mufs man die ursprüngliche Lsg. teilen u. in dem einen Teil das vorhandene NH_3 in üblicher Weise ermitteln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 373—76. 20/4. Lab. f. techn. Chem. Stevens Inst. of Technology.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Gustav Oesten, *Grundwasserenteisenung.* An Stelle der bisher üblichen Verf. durchlüftet Vf. das W. zunächst, indem er es durch Brausevorrichtungen in einen

hochgelegenen Behälter fallen läßt und das eisenhydroxydhaltige W. erst kurz vor dem Verbrauch filtriert; das letztere ist namentlich in hygienischer Beziehung wichtig, da auf diese Weise eine Wiederverunreinigung des einmal gereinigten W. ausgeschlossen ist. (Chem.-Ztg. **30**. 583—84. 13/6. Berlin W.) DITTRICH.

G. Lunge u. **E. Berl**, *Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.* Der Inhalt dieser Abhandlung richtet sich vor allem gegen RASCHIG (Z. f. angew. Ch. **18**. 1281; C. **1905**. II. 932) u. behandelt des weiteren einige den Bleikammerprozeß betreffenden Fragen. Von dem großen experimentellen u. theoretischen Material, das in folgende Abschnitte eingeteilt ist: I. *Verhalten des Stickstoffperoxyds* (Absorption von fl. Stickstoffperoxyd in konz. H_2SO_4 u. $^1/_5$-n. NaOH; Unters. von gasförmigem Stickstoffperoxyd bei Ggw. von O durch Absorption in konz. H_2SO_4 u. $^1/_5$-n. NaOH; Verhalten des gasförmigen Stickstoffperoxyds bei der Überführung mittels N in NaOH; Unters. der Quelle des Verlustes von 3% bei der Absorption durch H_2SO_4 oder NaOH); II. *Verhalten eines Gasgemisches von der ungefähren Zus. $NO + NO_2$ gegen konz. H_2SO_4 und $^1/_5$-n. NaOH;* III. *Verhalten von Stickoxyd gegen überschüssigen O und H_2O;* IV. *Kinetische Versuche über die Oxydation von Stickoxyd mittels O und Luft;* V. *Erörterung der Frage über die Bildung von Stickstofftrioxyd und dessen Existenz im Gaszustande* und VI. *Zur Theorie des Bleikammerprozesses*, sei hier nur die Zusammenfassung der Resultate angeführt:

1. Flüssiges *Stickstoffperoxyd*, sowie auch das bei dessen Vergasung auftretende Gemisch von NO_2 und N_2O_4, geben bei der Absorption durch konz. H_2SO_4 unter Anwendung eines leistungsfähigen Absorptionsapparates unter allen Umständen, auch bei Anwesenheit großer Mengen von verdünnenden Gasen, wie Luft, reiner O oder reiner N, richtige Analysenresultate. — Bei der Absorption dieses Körpers in konz. H_2SO_4 tritt das zu erwartende Verhältnis des Sauerstoffgehalts zum Stickstoffgehalt auf, wie es durch die Spaltung des Peroxyds in gleiche Teile einer Nitrosoverb. (SO_5NH) und einer Nitroverb. (HNO_3) sich ergeben muß.

2. Verd. NaOH gibt für Stickstoffperoxyd, wenn es darin im fl. Zustande oder als Gas, verd. durch ein inertes Gas (Stickstoff), aufgelöst wird, ebenfalls richtige Resultate, sowohl in Bezug auf die Gesamtabsorption, als auch auf das zu erwartende Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat. — Wenn dagegen das gasförmige Stickstoffperoxyd mit O, bezw. atmosphärischer Luft gemengt in verd. NaOH eintritt, so erfolgt eine teilweise Oxydation des Nitrits im Entstehungszustande zu Nitrat, und das Verhältnis zwischen Nitrit u. Nitrat wird zu Gunsten des letzteren verschoben. Solche Gasgemenge dürfen also nicht durch Einleiten in verd. NaOH analysiert werden, wie es RASCHIG für richtig hält. Diese rasche Einw. des freien O auf *Natriumnitrit* im Entstehungszustande, im Gegensatz zu seiner äußerst langsamen Einw. auf fertiges Natriumnitrit, ist bisher noch nicht beachtet worden u. hat vielleicht erhebliche Wichtigkeit für die Frage der Umsetzung von nitrosen Gasen in *Salpetersäure* oder Nitrate.

3. Gasgemische, welche neben Stickstoffperoxyd auch Stickoxyd enthalten, bis zu dem molekularen Verhältnisse $NO + NO_2$, geben bei der Absorption in konz. H_2SO_4 ebenfalls quantitativ richtige Resultate. Vermutlich erfolgt im ersten Augenblick die Lsg. des Peroxyds zu Nitrosylschwefelsäure u. Salpetersäure; letztere wird aber im Entstehungszustande momentan durch das NO ebenfalls zu SO_5NH reduziert, so daß kein Verlust an Stickstoffverbb. entsteht, und daher ein Gemenge gleicher Moleküle von NO u. NO_2 ebenso wirkt, wie wenn N_2O_3 vorhanden wäre. Wenn mehr NO vorhanden ist als dem Verhältnisse $NO + NO_2$ entspricht, so wird dieser Überschuß unabsorbiert entweichen.

4. Gemenge der unter Nr. 3 erwähnten Art dürfen nicht durch Absorption in

in verd. NaOH analysiert werden, da hierbei ein Verlust in der Gesamtabsorption entsteht, u. auch das Verhältnis zwischen Nitrit u. Nitrat zu Gunsten des letzteren verschoben erscheint. Dieser Verlust und diese Verschiebung kommen daher, daſs die NaOH zuerst ebenso wie die H_2SO_4 das Stickstoffperoxyd auflöst, wobei Nitrat u. Nitrit entstehen, daſs aber die reduzierende Wrkg. des gleichzeitig vorhandenen NO auf das $NaNO_3$ selbst im Entstehungszustande viel zu langsam vor sich geht, um das $NaNO_3$ irgend vollständig zu $NaNO_2$ zu reduzieren, so daſs also viel NO unabsorbiert entweicht. In diesem Falle (u. sicher auch in anderen Fällen) wirkt also ein Gemenge von gerade gleichen Molekeln NO und NO_2 nicht wie N_2O_3.

5. Die von RASCHIG behaupteten Verluste bei der Absorption von Stickstoffperoxyd durch konz. H_2SO_4 treten bei richtiger Manipulation nicht ein. Die Absorption geschieht vielmehr quantitativ, und der bei den Vff. (gegenüber den von RASCHIG behaupteten 15%) beobachtete, bis auf 3% reduzierbare, scheinbare Verlust war durch die Wasseranziehung des sehr hygroskopischen fl. Peroxyds beim Auswägen experimentell zu belegen. — Es hat sich ferner gezeigt, daſs die Absorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds, im Gegensatz zu RASCHIGs Behauptung, eine auſserordentlich groſse ist, nicht nur in ganz konz., sondern auch in 80%iger H_2SO_4. Hierdurch werden die aus diesen irrigen Annahmen gefolgerten Spekulationen über die technische Seite dieser Absorptionsvorgänge hinfällig.

6. Die Anwendung von Kautschuk zu Stopfen oder Rohrverbb. (ohne besonderen Schutz der letzteren) führt bei Berührung mit nitrosen Gasen zu ganz erheblichen Fehlern bei den Analysen, und es sind daher alle mit derartigen Apparaten angestellten Verss. unzuverlässig. Auf *Stickoxyd* hat dies, wenn nicht O sich damit mischen kann, keine Anwendung.

7. Wenn man Stickoxyd mit überschüssiger Luft und viel W. zusammenbringt, so tritt, im Gegensatz zu der Behauptung von RASCHIG, auch bei sofortigem Schütteln B. von Salpetersäure über den bei Lsg. von NO_2 in W. entstehenden Betrag hinaus auf, vorzüglich infolge der Oxydation der wss. Lsg. von salpetriger S. durch Luftsauerstoff. Die von RASCHIG angenommene Wrkg. des W., das aus einem Gemenge von NO_2 und N_2O_3 (wenn dieses letztere überhaupt bestände) nur das erstere herauslösen soll, existiert nicht.

8. Die Oxydation des Stickoxyds führt direkt zum Peroxyd, ohne über die Zwischenstufe des N_2O_3 (*Stickstofftrioxyds*) zu gehen. Der von RASCHIG angenommene Knick in der Reaktionskurve an dem Punkte, wo nach ihm das NO sehr schnell in N_2O_3 übergegangen ist, das dann viel langsamer weiter in N_2O_4 übergeht, ist weder aus seinen eignen Verss., noch aus denen der Vff. zu ersehen. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen, sowohl bei Anwendung von reinem O, wie bei der von atmosphärischer Luft, eine stetige Kurve, wie es die Reaktionskinetik bei einer einfachen Zeitreaktion: $2NO + O_2 = N_2O_4$ erwarten läſst. Dieser Vorgang ist kein momentan verlaufender, sondern beansprucht eine gewisse Zeit, bis zu deren Ablauf neben Molekülen von N_2O_4 (NO_2) und überschüssigem O immer noch NO vorhanden ist. Die Rk.: $2NO + O_2 = N_2O_4$ ($2NO_2$) verläuft als trimolekulare.

9. Durch die unter Nr. 8 erwähnte Beweisführung ist der von RASCHIG angetretene Beweis für die anfängliche B. von N_2O_3 aus NO und O (gleichviel ob rein oder mit Stickstoff verd.) als hinfällig erwiesen worden. Da ein sonstiger „chemischer" Beweis für die Existenz von gasförmigem N_2O_3 nicht möglich ist, u. da alle früheren, auf physikalische Beobachtungen gegründeten Arbeiten die Annahme der Existenz von N_2O_3 im gasförmigen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen nur bis zu einem minimalen Betrage, bei 50° und darüber aber überhaupt nicht gestatten, so entfällt jede Berechtigung, gasförmiges N_2O_3 in der Atmosphäre der Bleikammer anzunehmen und Theorien über den Kammerprozeſs darauf zu basieren.

10. Durch den Beweis, daſs RASCHIGs Argumente für die Existenz erheblicher Mengen von N_2O_3 im Gaszustande keinerlei Boden haben, ist gleichzeitig sein Angriff auf das AVOGADROsche Gesetz abgeschlagen.

11. RASCHIGs Behauptung, daſs man die Kammerkristalle, SO_5NH, als Nitrosulfosäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure ansehen müsse, ist für die Kristalle selbst unbeweisbar; für deren Lsg. in H_2SO_4 aber ist jedenfalls die Nitrosylformel als die richtige anzusehen.

12. Die von RASCHIG entwickelte *Theorie des Bleikammerprozesses* ist nach wie vor unhaltbar, da sie erstens die überall u. notwendig erfolgende B. der Nitrosylschwefelsäure vollkommen ignoriert; da sie zweitens als wesentliches Zwischenglied eine bisher noch nie auch nur spurenweise dargestellte Verb., die *Nitrososulfosäure*, einführt, durch deren Annahme nicht die mindeste Vereinfachung erfolgt; drittens, da aus dieser Theorie notwendigerweise die Entstehung erheblicher Mengen von Stickoxydul, Hydroxylamin u. Ammoniak in den Kammern folgen würde, die aber nicht eintritt; viertens, da bei dieser Theorie eine fortwährende B. und Wrkg. der *salpetrigen Säure* verlangt wird, die weder als solche, noch als Anhydrid in der Kammeratmosphäre anzunehmen ist. — Unter allen Umständen ist die Annahme der hypothetischen Nitrosulfosäure völlig überflüssig, da die Sulfonitronsäure (s. u. Nr. 14) direkt aus SO_2, NO_2 und H_2O entsteht.

13. Die *Nitrosylschwefelsäure* wirkt als O-Überträger, was sich am leichtesten im Nitrometer nachweisen läſst, aber auch auf andere Fälle angewendet werden muſs, u. in der unter Nr. 15 entwickelten Reihe von Rkk. des Bleikammerprozesses zum Ausdruck kommt.

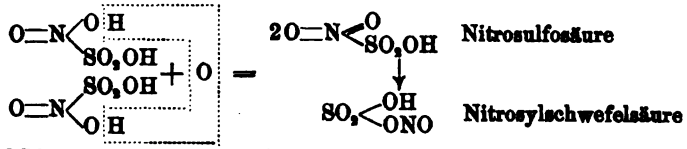
14. Die schon von TRAUTZ (Z. f. physik. Ch. **47**. 601; C. **1904**. I. 1301) herangezogene blaue Verbindung SO_5NH_3, die oben mit dem Namen „*Sulfonitronsäure*“ bezeichnet ist, und die auch von RASCHIG (unter dem Namen *Nitrosisulfosäure*) als Zwischenglied zwischen seiner hypothetischen Nitrososulfosäure und der H_2SO_4 verwendet wird, bildet sich in der Tat, wenn auch nur vorübergehend, bei Einw. von Stickstoffperoxyd oder von salpetriger S. auf *schweflige Säure*, ebenso wie bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Sie geht äuſserst leicht in Nitrosylschwefelsäure über, durch freien O oder durch Oxydation mittels NO_2 unter Abspaltung von NO. Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits geht dann entweder durch Hydrolyse in H_2SO_4 und salpetrige S. über (die aber keinen Augenblick in der Kammer bestehen kann, indem sie sich sofort in H_2O, NO und NO_2 spaltet), oder sie reagiert, wie im Gloverturm, mit schwefliger S., wobei H_2SO_4 und wiederum Sulfonitronsäure entsteht, die der Oxydation durch freien O oder durch NO_2 unterliegt. Das aus letzterem entstehende NO geht durch den Luftsauerstoff wieder in NO_2 über. Daneben kann auch die im Nitrometer eintretende und von RASCHIG auch für die Bleikammer angenommene Spaltung der Sulfonitronsäure in NO und H_2SO_4 einhergehen.

15. Aus obigem geht hervor, daſs die von LUNGE 1885 aufgestellte Bleikammertheorie im wesentlichen ihre Gültigkeit behält, daſs aber die Bruttogleichung:

$$2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH,$$

auf deren linker Seite zu viele Moleküle als aufeinander reagierend angenommen werden, durch die Einschiebung der nachgewiesenen Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in einfachere Gleichungen aufgelöst werden muſs. Diese modifizierte Theorie wird durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = O{=}N{<}^{OH}_{SO_2OH}$

2. a) 

b) $2SO_3NH_2 + NO_2 = 2SO_3NH + NO + H_2O$

3. a) $2SO_2\langle^{OH}_{ONO} + H_2O = 2SO_2\langle^{OH}_{OH} + NO + NO_2$

b) $2SO_3NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_3NH_2$,

c) $SO_3NH_2 = NO + H_2SO_4$,

4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

Die Rkk. 1 und 2 (a und b) zeigen also die B. erst der Sulfonitronsäure und dann die der Nitrosylschwefelsäure. Die Rkk. 2 a und 2 b gehen parallel nebeneinander, je nachdem freier O oder NO_2 in der Gasmischung an einem bestimmten Orte vorwiegen. Ebenso gehen 3 a und 3 b nebeneinander: 3 a da, wo W. vorwiegt, 3 b da, wo weniger W. u. mehr SO_2 vorhanden sind. 3 b geht dann in 3 c über, soweit nicht die Rk. im Sinne von 2 a u. 2 b eingetreten ist, welch letztere in der Kammer als vorwiegend angesehen werden kann, da eben O u. NO_2 überall mit vorhanden sind. Alle unter Nr. 3 zusammengefafsten Rkk. sind also solche, bei denen H_2SO_4 entsteht.

In Bruttoformeln ausgedrückt, verläuft der Prozefs so:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_3NH_2$,
2. $2SO_3NH_2 + O = H_2O + 2SO_3NH$,
3. a) $2SO_3NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$,
   b) $2SO_3NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_3NH_2$,
   c) $SO_3NH_2 = NO + H_2SO_4$,
4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

Von Einzelheiten seien noch erwähnt: *Stickstoffperoxyd* fängt unter 720 mm Druck fast genau bei +20° zu sieden an; noch bei —15° behält es seine schwach gelbliche Farbe; auch feste Kristalle sind bei dieser Temperatur schwach gelblich, bernsteinähnlich gefärbt. — Zur *Verbindung der Waschflasche mit dem Absorptionsapp.* bedienten sich die Vff. nach einem Vorschlag von LUDWIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1**. 232), eines gerollten Platinblechrohres, über welches erst der Kautschukschlauch gezogen, das dann samt dem Blech mittels Ligaturen fest an die gleichkalibrigen Glasröhren gepreſst war. — Die Vff. beschreiben u. demonstrieren einen *App.* zur *Unters. von Gasgemischen*, z. B. N_2O, N_2 und O_2 oder NO + NO_2, nach einer manometrischen Methode, ferner einen *App. zur Absorption der Reaktionsprodd. zweier inniggemischter und unter gleichem Druck stehender Gase.* — Guten *Verschluſs von Kautschukstopfen* erreicht man, wenn man die Berührungsstellen von Kautschuk und Glas mit Compoundlack überzieht; über 35—40° erweicht dieser u. wird dann unbrauchbar. (Z. f. angew. Ch. **19**. 807—19. 4/5. 857—69. 11/5. 881—94. 18/5. [9/3.] Zürich.) BLOCH.

Adolph Frank, *Über die direkte Verwertung des Stickstoffs der Atmosphäre zur Gewinnung von Düngemitteln und anderen chemischen Produkten.* In dem Vortrag (vor dem VI. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie in Rom) schildert Redner die seit LIEBIGs Übertragung präziser wissenschaftlicher Forschung auf den Betrieb der Landwirtschaft gemachten Anstrengungen, für Dünge- und technische Zwecke brauchbare Stickstoffverbb. industriell zu gewinnen; hauptsächlich entwickelt er seine mit N. CARO u. ALBERT FRANK gemachten, nun von Erfolg ge-

krönten Bemühungen, das billige Calciumcarbid u. den N der Atmosphäre zu verwerten. Über die Anwendbarkeit des so gewonnenen *Calciumcyanamids* (*Kalkstickstoff*) läfst sich nun nach mehrjährigen Verss. zusammenfassend sagen, dafs roher Kalkstickstoff mit 20% N-Gehalt dem schwefelsauren Ammonium mit gleichem N-Gehalt als gleichwertig zu erachten ist u. als ein für die Pflanzenkultur brauchbares Stickstoffdüngemittel gelten kann. Seine Wirkung besteht darin, dafs nach Mischung mit der Ackererde unter Einw. der Bodenfeuchtigkeit und der CO_2 zunächst ein Zerfall in $CaCO_3$ und Cyanamid stattfindet; letzteres geht dann durch Aufnahme von W. wahrscheinlich in Harnstoff über, und als Endprodd. der Zerss. sind *Ammoniak* und *Salpetersäure* nachgewiesen. Beim Umwandlungsprozefs ist auch eine Reihe von Bakterien mit tätig; auf sterilen Sandböden, wie auf saurem Moorboden, in denen diese Bakterien nicht vorkommen, zeigt der Kalkstickstoff nur geringe oder doch langsame Wirkung.

Weitere Anwendung finden die Prodd. der Einw. von N auf Carbid zur Darst. von komprimiertem *Ammoniakgas*, *Ammoniakflüssigkeit* und von *Ammoniumsalzen*, von *Cyanamid* und *Harnstoff*, von *Dicyandiamid*, *Dicyanamidin* und *Guanidin*, zur Darst. von *künstlichem Indigo* (durch Einw. von Dialkaliumcyanamid auf Phenylglycin und Derivate) und zum *Härten und Verstählen von Eisen* (*Ferrodur*). Das Dicyandiamid dient als Kühlmittel zur Herabsetzung der Verbrennungstemperatur von Explosivstoffen und Schiefspulver. (Z. f. angew. Ch. **19**. 835—40. 11/5. [31/4.*] Charlottenburg.) BLOCH.

F. Werndl, *Eisenschüssiger Koks aus Kohle und Gichtstaub.* Das von AUERBACH und CUSTODIS (Stahl u. Eisen **26**. 475; C. **1906**. I. 1913) beschriebene Verf. ist schon Anfang der 90er Jahre in Laar bei Ruhrort im Grofsen u. dauernd ausgeführt worden. Die besten Resultate wurden mit 7—10% Zusatz Purple-ores zur fetten Kohle erzielt; später wurden die Zusätze zur Magerkohle vorgenommen, aber nur bei Öfen ohne Gewinnung der Nebenprodd., da durch den Zusatz die Benzolausbeute um $^1/_5$ geschmälert wurde, was wahrscheinlich auf die Reduktion von Eisenoxyd im Koks zurückzuführen war. (Stahl u. Eisen **26**. 664. 1/6. Friedenshütte.) BLOCH.

F. O. Doeltz, *Über einen Petroleumkoks für metallurgische Laboratoriumszwecke.* Der von der Aktiengesellschaft für Erdölgewinnung Celle-Wietze zu Hannover als Destillationsrückstand aus dem Erdöl gewonnene Petroleumkoks, eine pechschwarze, glänzende M., die trotz ihrer porigen Beschaffenheit zur Zerkleinerung kräftiger Hammerschläge bedarf, hat einen Brennwert von 7330 Kal. und einen Aschengehalt von 0,35%, eignet sich daher als Reduktions- und als Heizmittel, sowie zur Herst. von Kohlenelektroden, z. B. für die elektrische Al-Gewinnung. (Chem.-Ztg. **30**. 585. 13/6. Clausthal.) BLOCH.

Rudolf Vondráček, *Über die Chemie der Eisenemaillierung.* Während beim Emaillieren von reinen Metallen, wie Kupfer, Silber oder Gold, nur die thermische Ausdehnung zu berücksichtigen ist, müssen bei Eisen, namentlich Gufseisen, auch chemische Wechselwrkg. in Betracht gezogen werden, welche der darin enthaltene Kohlenstoff infolge seiner reduzierenden Eigenschaften auf die Emaille ausübt, besonders wenn diese Zinnoxyd oder Bleiverbb. enthält; es entstehen dann durch Kohlenoxydentw. Blasen und Löcher. Es mufs daher die chemische Beschaffenheit der Emaille so eingerichtet werden, dafs sie auf den Kohlenstoff besonders bei der Einbrennungstemperatur nicht einwirken kann, oder die Metalloberfläche mufs so vorbereitet werden, dafs die Wrkg. des Kohlenstoffs nicht zur Geltung kommen kann. Die erstere Methode findet nur selten meist für leicht schmelzbare gefärbte

Emaillen Anwendung, für weiſse Emaillen eignet sie sich nicht, da das dazu am meisten benutzte Zinnoxyd besonders für Gußeisen nicht zu umgehen ist. Zum Schutz gegen die Wrkg. des Kohlenstoffs übersieht man das Eisen erst mit einer neutralen Grundmasse, z. B. von Ton und Quarz, und gibt darauf die eigentliche Emaille. Die Zwischenschicht aus elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer oder Eisen herzustellen, hat sich nicht bewährt, da die Metalle leicht abspringen. Vf. versuchte nun, die Zwischenschicht fremder Metalle ev. wegzulassen und statt dessen die Eisenoberfläche selbst oxydfrei zu machen, ähnlich wie es bei amerikanischen Emailwaren zu sein scheint; es gelang ihm dies durch längeres Glühen mit Colcothar bei Rotglut.

Die Zus. der Emaille ist nicht nach Rezepten allgemein festzulegen, sie muſs sich den Temperaturveränderungen des Eisens anpassen, was durch variierenden Boraxzusatz zu erreichen ist. Als Färbemittel für weiſse Emaillen kommt hauptsächlich Zinnoxyd in Betracht, andere, wie Knochenasche oder Kryolith, können infolge ihrer Eigenschaften nicht immer verwendet werden, andere wieder, wie Titansäure, sind zu teuer. Bleiemaillen sind zwar leicht schmelzbar, infolge der leichten Reduzierbarkeit des Bleioxyds jedoch schwer herstellbar. (Chem.-Ztg. **30**. 575—77. 13/6. Prag. Chem.-technol. Lab. d. böhm. techn. Hochsch.) DITTRICH.

E. Fleurent, *Über das Weiſsmachen der Mehle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 381—96. 20/4. — C. **1906**. I. 612.) DÜSTERBEHN.

G. v. Georgievics, *Teerfarbenfabrikation.* Fortschritte, die das Jahr 1905 besonders in der Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe und Azofarbstoffe gebracht hat. (Chem.-Ztg. **30**. 549—54. 6/6.) BLOCH.

Ed. Justin-Mueller, *Anwendung von Phenol beim Wolldruck.* Gechlorte *Wolle* läſst sich leichter mit Fl. durchtränken als nichtgechlorte u. gibt beim Wolldruck bessere Resultate. Vf. hat nun gefunden, daſs ein Zusatz von *Phenol* zur Druckfarbe einen ähnlichen Effekt hat wie das Chlorieren der Wolle. Das Resultat ist noch besser, wenn die Wolle vor dem Bedrucken mit der phenolhaltigen Druckfarbe $^1/_2$ Stunde mit 10% von ihrem Gewicht H_2SO_4 gekocht worden ist. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **76**. 72—73. März 1906.) PRAGER.

Wilhelm Buchwald, *Magnesiumchlorid als Schlicht- und Appreturmittel.* Zumeist ist auf die Anwendung von $MgCl_2$ als Appreturmittel Verzicht geleistet oder die Quantität als Zusatzmittel auf ein Minimum beschränkt worden, da die durch Dissociation bei den hohen Temperaturen in den Trommeln der Schlichtmaschinen oder in den Cylindern der Trockenmaschinen aus $MgCl_2$ freiwerdende HCl zerstörend auf Fasern und Metallwalzen einwirkt. Laboratoriumsverss. des Vfs., durch Sodazusätze diese schädliche Einw. der HCl zu hemmen, lassen nach Reiſsproben schlieſsen, daſs diese Verss. den erhofften Erfolg haben werden. Als Zusatz zu Aviviröl, das zur Nachbehandlung der mit Schwefelschwarz gefärbten Gewebe erforderlich ist, zeigt sich $MgCl_2$, wo es in der Flotte kaum 0,1% beträgt, vollkommen unschädlich. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 167. 15/6.) BLOCH.

Poirrier u. Ehrmann, *Darstellung neuer Beizenfarbstoffe.* Wenn man 8 Tle. *Dinitrosoresorcin* mit 30 Tln. Resorcin u. 6 Tln. Salzsäure $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, entsteht ein Farbstoff, welcher auf Fe-, Al- und Cr-Beize gelbbraune Färbungen liefert. Aus 7 Tln. *Mononitrosoresorcin*, 10 Tln. Anilin und 100 Tln. HCl entsteht ein Prod., welches Fe-Beize grau, Al-Beize blau färbt. Mono- und Dinitrosoresorcin geben auch beim bloſsen Erhitzen mit HCl derartige Farbstoffe. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **76**. 69—70. März 1906.) PRAGER.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die Erscheinung des Unlöslichwerdens der Gelatine bei der Entwicklung und insbesondere beim Gebrauch der Pyrogallussäureentwickler.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 377—81. 20/4. — C. **1906**. II. 179.) DÜSTERBEHN.

Richard Loewenthal, *Chemische Technologie der Spinnfasern.* Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. **30**. 629—31. 27/6.) BLOCH.

O. Meister, *Lichtbeständige zinnbeschwerte Seide.* Vf. beschreibt die Behandlung von Seide, welche mit Zinn-Phosphat-Silikat erschwert worden ist, mit *Rhodanammonium*. Durch diese Behandlung wird die erschwerte Seide sehr lichtbeständig. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **76**. 131—33. April.) PRAGER.

Alois Herzog, *Über das optische Verhalten der Gelatineseide.* Die aus Gelatine hergestellte MILLARSche oder Vanduraseide zeigt im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nikols nur bei sehr genauer Beobachtung wahrnehmbare Aufhellung des Gesichtsfeldes (Dunkelgrau I. Ordnung). Nach Einschaltung eines Gipsplättchens Rot I. Ordnung sind an der unter $+45°$ orientierten Faser Additions-, unter $-45°$ Subtraktionsfarben bemerkbar. Die Gelatineseide ist demnach im Gegensatz zu den allgemeinen Angaben schwach doppelbrechend. Die Fasern zeigen in der Additionsstellung Violett I. Ordnung, welches beim Übergang zur Subtraktionsstellung in Rot I und schliefslich in Orangerot I umschlägt, woraus folgt, dafs die Längsachse der wirksamen Elastizitätsellipse mit der Längsrichtung der Faser zusammenfällt. In der Hand oder auf dem Objektträger geriebene Fasern zeigen auch ohne Zwischenschaltung des Gipsplättchens ausgesprochene Doppelbrechung. Die Farben bewegen sich hierbei von Dunkelgrau durch Lavendelgrau bis Weifs I. Beim Quetschen der Faser oder des oberhalb befindlichen Deckglases ist eine je nach Gröfse des Druckes variierende Verstärkung der Doppelbrechung sicher wahrzunehmen. Die Gelatineseide zeigt im Gegensatz zu allen anderen künstlichen Seiden nach Färbung mit Kongorot, Safranin und anderen geeigneten Farbstoffen keinen Dichroismus. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 166. 15/6. Sorau.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1b. Nr. 171618 vom 12/1. 1905. [2/6. 1906].

Gustaf Gabriel Bring, Petersfors (Jernboas, Schweden), *Verfahren und Vorrichtung zur nafsmagnetischen Aufbereitung.* Das zu scheidende Gut wird in einen nach unten verengten (trichterförmigen) Behälter oben eingeführt, welcher in ein stehendes Solenoid eingesetzt ist, dessen Feldmitte im unteren Trichterteil liegt. Dem zu scheidenden Gut entgegen wird von unten her in den Trichter ein Wasserstrom von solcher Stärke eingeführt, dafs die unmagnetischen Teile von ihm in die Höhe getrieben und über den oberen Trichterrand hinweggeschwemmt werden, während die magnetischen Teilchen, unterstützt von der sie nach dem unteren Trichterteil ziehenden magnetischen Einw. des Solenoids, dem Wasserstrom entgegen niedersinken und aus der unteren Trichteröffnung herausfallen.

Kl. 4f. Nr. 171525 vom 20/12. 1903. [8/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 154200 vom 26/9. 1903; vgl. C. **1904**. II. 1078.)

Rudolf Mewes, Berlin, *Glühstrumpf für das gemäfs den Patenten 154200 und*

169668 erzeugte Glühlicht. Der zur Durchführung der durch die Patt. 154200 und 169668 geschützten Verff. dienende Glühstrumpf ist an zwei Stellen mit Öffnungen für den Durchtritt der Gas-, bezw. Verbrennungsluftzuleitungen versehen, wobei diese Öffnungen durch Umnähen und Zusammenziehen der Ränder verstärkt sind. Die umgenähten Ränder legen sich auf die Zuleitungen u. halten den Glühstrumpf in der gewünschten Lage. Für Wasserstoff-, Wassergas- oder Leuchtgaswasserstoffglühlicht bietet die neue Glühstrumpfform die Möglichkeit, vollkommen kugelförmige Glühkörper ohne besondere technische Schwierigkeiten anwenden zu können. Bei Zuführung des Sauerstoffs und des Brennstoffs in direkt einander gegenüberstehenden Zuleitungen ist dies von Vorteil, weil die aufeinander aufprallenden Gasteilchen, radial nach allen Richtungen auseinanderstiebend, sich entzünden und so naturgemäfs für die Leuchtfläche eine Kugelform erfordern.

Kl. 4g. Nr. 170715 vom 15/8. 1905. [25/5. 1906].

Jaspisstein & Lemberg, Berlin, *Regulierdüse für Bunsenbrenner.* Es sind bereits Düsen für Bunsenbrenner bekannt, bei denen die Regelung des Gaszuflusses zum Mischrohr durch einen Ventilkegel erfolgt, welcher an der unteren Seite der mit den Gasaustrittsöffnungen versehenen verstellbaren Düsenplatte angeordnet ist, und beim Verstellen derselben auf dem Düsenrohr die Weite der in der oberen Abschlufsplatte des Gasrohres angeordneten Durchtrittsöffnung regelt. Dieser Kegel wird nunmehr an einer durchlochten Zwischenwand der Düsenkappe angeordnet, so dafs oberhalb dieser Zwischenwand eine zweite Kammer entsteht, die das Gas durchströmen mufs, ehe es durch die Bohrungen der Düsenplatte dem Brennerrohr zuströmt. Hierdurch wird eine möglichst gleichmäfsige Ausströmung des Gases aus den Löchern der Düsenplatte erzielt.

Kl. 5d. Nr. 172441 vom 14/12. 1904. [23/6. 1906].

Herm. Mehner, Friedenau, und **C. Plock**, Berlin, *Verfahren zur Beseitigung der Kaliendlaugen durch Behandlung mit Kalk und Verwendung der erhaltenen Massen zum Bergeversatz.* Die beim Versetzen von *Kaliendlauge* (*Chlormagnesium*) mit Kalk entstehende M. (*Magnesiumoxychlorid*) ist von seifenartiger Beschaffenheit und daher für starke Druckverhältnisse ungeeignet. Um ohne Zusatz von Füllstoffen eine harte M. zu erhalten, wird nun bei der Behandlung der Laugen mit Kalk *Magnesiumsulfat* zugesetzt, wodurch Calciumsulfat und Magnesiumchlorid gebildet wird, welch letzteres in der Form eines Magnesiumoxychlorids mit Kristallwassergehalt erstarrt.

Kl. 6b. Nr. 172214 vom 18/6. 1904. [22/6. 1906].

Joseph Schneible, Weehawken (County of Hudson, New-Jersey, V. St. A.), *Maischverfahren.* Das bekannte *Springmaischverfahren*, wonach die Maische durch Vermischen der peptonisierten Malzmaische mit einer Erwärmungsfl. (h. W.) oder einer h., gekochten Rohfruchtmaische schnell auf die gewünschte Verzuckerungstemperatur gebracht wird, wird nun dahin verbessert, dafs die beiden Fll. behufs Mischens in entsprechend starken u. geregelten Strahlen, z. B. mittels einer Centrifugalpumpe, miteinander in Berührung gebracht werden, infolgedessen die gewünschte Temperatur der Malzmaische sofort erreicht wird.

Kl. 8m. Nr. 170978 vom 25/5. 1905. [25/5. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Indigo.* Durch Luftausblasen aus alkal. Indigoleukolsgg. gefällter *Indigo* ist feinkristallinisch u. daher für viele Fälle ungeeignet; derselbe wird nun in äufsert fein verteilter, für alle Zwecke geeigneter Form

erhalten, wenn man der alkal. Indigoleukolsg. vor dem Ausblasen geringe Mengen gesättigter oder ungesättigter *Fettsäuren* oder *Harssäuren* oder ihrer alkalilöslichen Salze zusetzt, so daſs die Oxydation in Ggw. irgend einer *Seife* vor sich geht; nebenbei geht auch die Oxydation selbst schneller als bei dem gewöhnlichen Ausblasen von statten.

Kl. 8m. Nr. 171351 vom 7/5. 1904. [8/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170228 vom 31/3. 1904; vgl. S. 183.)

Georg Bethmann, Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle.* Zur Erzielung einer erhöhten Schonung des Fasermaterials bei dem Verf. des Hauptpat. wird nun die in üblicher Weise gereinigte, bezw. entfettete Wolle mit Lsgg. leicht durch W. hydrolisierbarer und mit Wolle reaktionsfähiger Salze (z. B. *Chlormagnesium*, *Chloraluminium* etc.) genetzt und hierauf nach event. Spülen gemäſs den Angaben des Pat. 170228 gesäuert und weiter behandelt. Bei der Behandlung mit diesen Salzen findet wahrscheinlich eine Umsetzung derselben mit dem in der Wolle enthaltenen und für den Qualitätsausfall derselben wertvollen *lanuginsauren Natrium* und eine Fixierung derselben statt.

Kl. 8m. Nr. 171785 vom 14/5. 1905. [14/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165429 vom 30/10. 1904; vgl. C. **1906**. I. 106.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Abänderung in dem Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen.* Die Verbesserung des Verf. des Hauptpat. gründet sich auf die Erkenntnis, daſs das bei der Reduktion des Indigos gebildete *Indigoweiſsdinatriumsalz* im Stande ist, Indigo in Ggw. von Eisen zu reduzieren, so daſs das beim Verf. des Hauptpat. verwendete Alkali teilweise oder ganz durch genanntes Indigweiſs ersetzt werden kann. Aber auch *Alkalicarbonate*, *Phosphate* oder *Sulfide* können allein oder im Gemisch mit Indigweiſsalkali das Alkali bei dem Verf. des Hauptpat. ersetzen.

Kl. 8n. Nr. 170905 vom 5/6. 1904. [22/5. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zum Buntätzen von Baumwollfärbungen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs *Paranitranilinrot* auſserordentlich widerstandfähig gegen die Einw. der bekannten *Chloratätze* ist; bringt man nun zugleich einen mit Chlorat ätzbaren Farbstoff (z. B. *Diamingelb*, *Oxydiaminschwarz*, *Immedialbraun*, *Methylviolett* etc.) u. Paranitranilinrot auf die Faser — sei es, daſs man Paranitranilinrot überfärbt oder auf bereits gefärbtem Material Paranitranilinrot erzeugt — und bedruckt dann mit Chloratätze, so erscheinen beim Dämpfen die geätzten Stellen leuchtend rot. Wendet man gleichzeitig an anderen Stellen eine Ätze an, die wie etwa *Hydrosulfit* (Hydraldit) beide Stoffe ätzt, so erhält man beim Dämpfen zugleich weiſse und rote Effekte. Wird diesem zweiten Reduktionsätzmittel ein nicht reduzierbarer Farbstoff, z. B. Thioflavin T zugesetzt, so erhält man statt der weiſsen beliebig bunte Nebeneffekte.

Kl. 8n. Nr. 171450 vom 4/10. 1903. [11/6. 1906].

Adolf Fraenkel u. **Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zur Herstellung seidenähnlicher Effekte.* Seideneffekte mittels Pigmenten zu erzielen, ist bisher nicht völlig gelungen; namentlich die Erzeugung weiſser, seidenähnlicher Effekte war bisher unmöglich, da es kein einziges der Technik zugängliches, rein weiſses Metallpulver gibt. Als ein solches wurde nun das *Molybdäntrioxyd* (*Molybdänsäure*) gefunden, welches in sublimiertem Zustande in dünnen Schichten von rein weiſser Farbe ist und sich daher in Pastenform sehr gut zur Erzeugung von Weiſsseideneffekten durch Aufdruck eignet.

Kl. 10a. Nr. 171203 vom 15/7. 1902. [25/5. 1906].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a/Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der Kohlendestillation.* Das Verf. bezweckt, bei der Gewinnung der Nebenprodd. der Kohlendestillation die Trennung der Kondensationsprodd., welche sich in der vom Ofen führenden Sammelleitung bilden, von den Destillationsgasen besser durchzuführen, als es bisher mittels der an verschiedenen Stellen der Sammelleitung angebrachten Ablaufstellen mit Tauchverschlüssen möglich war. Dies wird nun dadurch erreicht, daſs vermöge einer nach der Vorlage zu geneigten Rückflufsleitung von einem gewissen Punkte der Leitung ab sämtliche Kondensationsprodd., also aufser dem Teer auch das Gaswasser nach dem Ausgangspunkte (Vorlage) oder in dessen Nähe zurückgeleitet werden. Der so durch den Austausch zwischen dem aus der Vorlage kommenden, h. Gasstrom und den Rücklaufstrom gebildete Gasstrom gibt nun bei der nach Passierung des Rücklaufgemisches einsetzenden, durch Kühlung herbeigeführten Kondensation ein an Ammoniak und Benzol und seinen Homologen aufserordentlich reiches Kondensat.

Kl. 10a. Nr. 171901 vom 11/11. 1903. [14/6. 1906].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a/R., *Verfahren zum Verkoken von Kohle und dergleichen in Koksöfen.* Um an Wärme zu sparen, wird nun beim Verkoken von Kohle u. dgl. in Koksöfen die Zufuhr von Wärme zu den Heizkanälen ganz oder zum Teil abgestellt, bevor die Verkokung im Inneren vollendet ist, so daſs durch Zuführung von Wärme aus den Heizkanälen nur der äufsere Teil der Kammerfüllung verkokt wird, welche dann, ohne daſs eine wesentliche Wärme von aufsen durch die Heizkanäle zugeführt wird, seine Wärme an den Kern abgibt, um auch diesen zu verkoken.

Kl. 10c. Nr. 172102 vom 26/6. 1903. [14/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169117 vom 31/12. 1902; vgl. C. **1906**. II. 1635.)

Martin Ekenberg, Stockholm, *Verfahren zur Behandlung von nassem Torf und anderem feuchten Verkohlungsgut.* Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin ausgebildet, daſs das Erhitzen der Torfmasse bis auf eine solche Temperatur (125 bis 250°) getrieben wird, daſs Verkoken, bezw. Verkohlen der M. in den Rohren stattfindet, wobei das nasse oder feuchte Rohgut unter so starkem Druck in die Rohre eingeführt wird, daſs gar keine oder doch nur sehr wenig Dämpfe u. Gase aus den Rohren entweichen können.

Kl. 12a. Nr. 171715 vom 22/11. 1904. [7/6. 1906].

Samuel Morris Lillie, Philadelphia, *Verfahren zur Beseitigung der Krustenbildung an den Heizflächen beim Eindampfen von Kristalle ausscheidenden Lösungen.* Bei Mehrkörperverdampfapparaten, die von einem und demselben Heizmittel durchflossen werden, setzen sich beim Verdampfen von Kristalle ausscheidenden Lagg. Kristallhäute und Krusten an den Heizflächen, und zwar am meisten in der letzten oder kühlsten und am wenigsten in der ersten oder heifsesten Verdampfungskammer an. Das neue Verf. bezweckt nun, das Anhaften dieser Kristallhäute an den Heizflächen dadurch zu verhindern, daſs die Temperaturen in den aufeinanderfolgenden Heizkammern häufig geändert werden. Dies wird dadurch erreicht, daſs man die Richtung der Bewegung des Heizmittels durch die einzelnen Kammern umkehrt, so daſs die bisher kühlste Kammer die höchste Temperatur erhält und umgekehrt. Dieser Zweck wird noch dadurch gefördert, daſs gleichzeitig mit der Bewegungsrichtung des Heizmittels auch diejenige der Lauge umgekehrt wird, so daſs die verdünnte Lösung nach Umkehr der Bewegungsrichtung nunmehr in diejenige Kammer eintritt, welche vorher die heifseste war und somit die stärksten Haut-

schichten oder Krusten aufweist, jetzt aber am wenigsten beheist wird. Dadurch wird erreicht, dafs eine verd. Lsg. zugleich als Lösungsmittel wirkt gegenüber den aus derselben in kons. Zustande gebildeten Hautschichten. Zur Ausführung dieses Verf. sind die mit ihren Längsseiten nebeneinander angeordneten Kammern durch mit Abschlufsorganen ausgerüstete Kanäle an jedem ihrer Enden derart miteinander verbunden, dafs zwei benachbarte Kammern an ihren den geringsten Abstand voneinander aufweisenden Stellen kommunizieren; dadurch wird erreicht, dafs die Heizdämpfe aus einer Kammer unmittelbar in den Verdampfungsraum der nächsten Kammer auf dem kürzesten Wege gelangen können, wodurch Zeit- und Wärmeverluste vermieden werden, und auch die Umkehr der Bewegungsrichtung des Heizmittels und der Dämpfe zwischen den Kammern derart ermöglicht wird, dafs das Heizmittel von dem Ende einer Kammer unmittelbar in den Verdampfungsraum einer der beiden nächsten Kammern, doch niemals in beide gleichzeitig eindringen kann.

Kl. 12e. Nr. 171453 vom 10/9. 1905. [6/6. 1906].
(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 12/9. 1904 anerkannt.)

Charles Clamond, Paris, *Verfahren zur Trennung von Gasgemischen, deren Bestandteile verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen.* Leitet man aus zwei getrennten Rohren Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis von 20,8 Teilen Sauerstoff und 79,2 Teilen Stickstoff in ein Rohr an dessen einem Ende ein, so werden sich, eine genügende Länge des Rohres vorausgesetzt, die beiden Gase beim Durchgang durch dasselbe vollständig mischen, und man wird am anderen Ende des Rohres Luft erhalten. Die Mischung wird um so vollkommener sein, je länger das Rohr ist. Danach trennt sich ein durch ein Rohr in gleichförmiger Bewegung strömendes Gasgemisch nicht in seine Bestandteile, sondern hat im Gegenteil das Bestreben, sich immer inniger zu mischen. Anders verhält es sich jedoch, wenn die Durchströmung des Gasgemisches durch das Rohr in unterbrochener oder periodischer Weise erfolgt. In diesem Falle verliert das Gemisch seine Gleichförmigkeit; den Perioden der Unterbrechung der Strömung entsprechen Anhäufungen des schwereren Gases an bestimmten Stellen der Leitung und Anhäufungen des leichteren Gases an anderen Stellen. Aus dieser Beobachtung ergibt sich ein neues Trennungsverf. für Gasgemische, deren Bestandteile verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen, welches darin besteht, dafs die gemischten Gase durch eine Röhre geleitet werden, und ihre Strömung mittels am freien Ende der Röhre angebrachter Abschlufsorgane periodisch unterbrochen wird, wodurch an bestimmten Stellen der Leitung eine getrennte Anhäufung der schweren und leichten Gase eintritt, die, jedes für sich, durch an diesen Stellen angebrachte Entnahmerohre abgeleitet werden.

Dabei können die periodischen Unterbrechungen in der Hauptleitung durch einen Unterbrecher, z. B. durch einen umlaufenden Hahn oder dergl., hervorgerufen werden, während ein oder mehrere Unterbrecher, z. B. umlaufende Hähne, mit jenem derart zusammenwirken, dafs sie geöffnet sind, wenn jener geschlossen ist, und umgekehrt, und durch welche das, bezw. die durch Entnahme an den Anhäufungsstellen abgesonderten Gase abfliefsen.

Kl. 12g. Nr. 171623 vom 26/5. 1903. [31/5. 1906].

Rud. Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren zur Darstellung endothermischer Verbindungen durch Erhitzung.* Nach dem neuen Verf. wird die zur Gewinnung endothermischer Verbb. nötige Hitze durch die Verdichtung der einzelnen Verbindungsbestandteile direkt im Innern eines Kompressionscylinders erzeugt. Die

Bestandteile müssen also ebenfalls gasförmig oder mit einem komprimierbaren Gase vermischt sein, um in der für jedes Arbeitsspiel in Frage kommenden Menge zur Kompression und darauf zur Expansion zu gelangen. Insbesondere sollen danach *Stickstoffsauerstoffverbb.* aus der Luft in ökonomischer Weise gewonnen werden. — Zur Ausführung des neuen Verf. wird Luft aus der Atmosphäre (am besten in einem Wärmeaustauschgefäfs an den h. Abgasen des vorhergehenden Ausschubes vorgewärmt) von dem Kolben einer Saug- u. Druckpumpe durch das Einsaugventil angesaugt. Während des folgenden Kolbenrückganges schliefst sich dieses Ventil, die Luft wird schnell und stark durch die aufgespeicherte Energie des Schwungrades verdichtet. Vor oder im inneren Totpunkte kann noch eine gegebenenfalls nötige sekundäre Energie durch Flammenbildung infolge eingeblasenen Brennstoffes oder durch B. einer elektrischen Funkenstrecke in den Kompressionscylinder eingeführt werden. Beim sich direkt anschliefsenden Expansionshube bleiben die Ventile noch geschlossen, so dafs der gröfste Teil der eingepreisten Kompressionsenergie als freie mechanische Arbeit zurückgewonnen wird. Der danach rückkehrende Kolben treibt während seines vierten Hubes den Cylinderinhalt durch ein entsprechend belastetes Auslafsventil ins Freie oder nach Durchströmen des vorgenannten Wärmeaustauschers in die geeigneten Absorptionsbehälter, in denen das gebildete Stickoxyd in bekannter Weise aus der überschüssigen Luft u. den bei der Flammenbildung erzeugten Verbrennungsprodd. ausgewaschen wird. — Weil hierbei die Höchsttemperatur innerhalb des Gemisches selbst entsteht, ist deren Höchstgrenze unabhängig von der Schmelzbarkeit der Kompressorwandungen. Es werden vielmehr dieselben günstigerweise ähnlich wie bei den Gasmaschinen durch W. oder durch die vor der Kompression um die Wandungen geführten Gemischbestandteile künstlich abgekühlt. Weil ferner diese Höchsttemperatur nur während verhältnismäfsig kleiner Zeitmomente absatzweise auftritt, können die Verluste infolge Wärmeableitung durch die Kompressorwände möglichst klein gehalten werden, zumal wenn man dieselben gegen Wärmeableitung u. chemischen Angriff mit schützenden Substanzen auskleidet. Diese letzteren können auch zugleich als Katalysatoren (z. B. durch Verwendung eines Gemisches von Carborundum, Platinschwamm und Wasserglas) ausgebildet werden. — Natürlich kann unter Preisgabe der aufgewendeten Verdichtungsarbeit der Kompressor auch im Zweitakt arbeiten, d. h. man läfst am Ende der Kompression den Inhalt sofort entweichen u. saugt während des Kolbenausganges seine Verbindungsbestandteile an. Dagegen eignet sich die Viertaktkompression infolge Wiedergewinnung der Verdichtungsarbeit durch Expansion insbesondere zur Herst. endothermischer Verbb. aus solchen Bestandteilen, die infolge ihrer festen oder fl. Form der Zumischung eines indifferenten oder günstig mitwirkenden Gases bedürfen, um in Pulverform gebracht oder in Dampfform zerstäubt, absatzweise der Kompressionserhitzung ausgesetzt werden zu können. Auf diese Weise wird es möglich, z. B. organische Substanzen wie aromatische Verbb. fein zerstäubt durch die gebildeten Stickstoffverbb. während deren B. zu *nitrieren*.

Kl. 12g. Nr. 172680 vom 14/4. 1904. [28/6. 1906].

H. Stroh, Heilbronn a. N., *Apparat zum Entwickeln von Gas unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe.* Mittels der bisherigen konstanten Gasentwickler ist die Erzeugung von Gas von beliebig hohem Druck nicht möglich; der neue App. gestattet nun bei selbsttätiger Regulierung der Gasentwicklung die Erzeugung hohen Gasdrucks unabhängig von der Gröfse des App., derart, dafs demselben unausgesetzt Gas von beliebig hohem Druck entnommen werden kann. Zu dem Ende steht der Gasraum des Entwicklungsgefäfses mit dem Gasraum des Flüssigkeitsbehälters und zugleich mit dem Gasabnahmerohr durch einen Kanal in Verb., der durch Drosselung oder dergl. beliebig eingeengt

werden kann. Wird der Widerstand, welcher dem Abströmen des erzeugten Gases entgegengesetzt wird, vermindert oder vermehrt, so wird ein entsprechendes gleichmäfsiges Sinken oder Steigen des Druckes in allen Teilen des App. bewirkt werden, wogegen der Druckunterschied zwischen Flüssigkeitsbehälter und dem Entwickler hierbei gänzlich unbeeinflufst bleibt. Dieser Druckunterschied, durch welchen die Gasentwicklung in bekannter Weise geregelt wird, bleibt daher einzig u. allein von der Drosselung des Kanals abhängig, u. es wird die Gasentw. von der Spannung des ausströmenden Gases direkt nicht beeinflufst. Der Entwickler steht ferner unten durch eine enge Ansatzröhre in Verb. mit dem Flüssigkeitsbehälter, dessen Querschnitt im Verhältnis zu dem Querschnitt der Ansatzröhre sehr grofs ist. Dadurch wird erreicht, dafs geringe Schwankungen in der Gasentw. schon ein wirksames Sinken oder Steigen der Fl. in der Ansatzröhre des Entwicklers, nicht aber im Flüssigkeitsbehälter hervorrufen, wodurch die Empfindlichkeit des App. in Bezug auf die Regulierung der Gasentw. wesentlich erhöht wird. Die geringe Oberfläche der Fl. in der Ansatzröhre hat aufserdem den Vorteil, dafs bei einem etwaigen Transport des App. durch Schwankungen der Fl. diese unbeabsichtigt nicht in Berührung mit den festen Stoffen im Entwickler kommt.

Kl. 12g. Nr. 172681 vom 3/3. 1905. [26/6. 1906].

Schott & Gen., Jena, *Einrichtung zum Durchlichten von Flüssigkeiten mit Quecksilberlicht behufs Erzeugung einer chemischen Reaktion.* Um Fll. behufs Durchführung chemischer Rkk. mit Quecksilberlicht zu durchleuchten ist innerhalb eines senkrechten, zweckmäfsig cylindrischen Gefäfses, das die zu durchlichtende Fl. aufnehmen soll, eine mehr oder weniger geradlinige Quecksilberlampe in senkrechter Lage und möglichst in der Gefäfsachse angeordnet ist. Dabei ist es praktisch wichtig, die Lampe von der Fl. durch eine Glasröhre zu trennen, damit die Lampe nicht der starken Wärmeentziehung, die bei Berührung mit der Fl. stattfinden würde, angepafst zu werden braucht, vielmehr dieselben Lampenkonstruktionen wie für den gewöhnlichen Gebrauch in freier Luft anwendbar sind. Der Luftraum, der durch eine solche Glasröhre um die Lampe herum geschaffen wird, bietet noch den Vorteil, dafs man in ihm die Leitungsschnur für die eine Lampenelektrode entlang führen kann, die sonst durch die Fl. laufen und für dauernde Berührung mit ihr geeignet sein müfste. Um die Fl. im Gegenstrom der Lichtquelle im kontinuierlichen Betriebe entgegenzuleiten, können in das Flüssigkeitsgefäfs konzentrisch zu der in der senkrechten Mittellinie des Gefäfses angeordneten Lampe eine oder mehrere Glasröhren mit abwechselnd oberen und unteren Durchlässen eingesetzt werden; die Fl. wird dann oben zwischen Gefäfswand und äufserster Röhre ein- und in der Mitte des Gefäfses am Boden abgeleitet.

Kl. 12i. Nr. 171362 vom 19/8. 1904. [21/5. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite.* Den kristallwasserhaltigen Hydrosulfiten läfst sich zwecks Gewinnung von haltbaren Prodd. von höchstem Prozentgehalt nun auch dadurch das Kristallwasser entziehen, dafs man solche Hydrosulfite, z. B. festes Natriumhydrosulfit, u. zwar sowohl das mit A., Kochsalz, Natronlauge oder sonstwie ausgeschiedene Salz, als auch die alkoh. Paste selbst mit starker Alkalilauge oder die Pasten mit festem Ätzalkali bei gewöhnlicher, bezw. erhöhter Temperatur verrührt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge kann das erhaltene Prod. direkt oder nach dem Anteigen mit indifferenten Fll., wie A., Glycerin, Alkalilauge, Verwendung finden. Will man ein trockenes Prod. herstellen, so wird die scharf abgesaugte natronalkal. Paste entweder direkt oder nach Entfernung des Restes der Natronlauge durch geeignete Fll. im Vakuum event. über wasserentziehenden Mitteln getrocknet. Man

erhält so in hoher Ausbeute ein trockenes, kristallwasserfreies Hydrosulfit, welches nahezu den theoretischen Gehalt an $Na_2S_2O_4$ besitzt und durch grofse Haltbarkeit ausgezeichnet ist.

Kl. 12i. Nr. 171363 vom 23/9. 1904. [21/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171362 vom 19/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite.* Haltbare, kristallwasserfreie Hydrosulfite werden nun auch erhalten, wenn man an Stelle der festen kristallwasserhaltigen Salze der hydroschwefligen S. konz. Lsgg. dieser Salze in Ggw. oder Abwesenheit von Alkoholen bei höherer Temperatur mit hochprozentriger Alkalilauge behandelt.

Kl. 12i. Nr. 172929 vom 4/4. 1905. [18/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171362 vom 19/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite. Kristallwasserfreies Natriumhydrosulfit* läfst sich direkt nun auch aus kristallwasserfreiem *Zinkhydrosulfit*, bezw. *Zinknatriumhydrosulfit* mittels starker Natronlauge nach dem Verf. des Hauppat. erhalten, während eine analoge Umwandlung beim Kalksalz nicht erreichbar ist. Durch das neue Verf. wird der grofse Vorteil erreicht, dafs aus den kristallwasserfreien Zinkhydrosulfiten in einer einzigen Operation die technisch so wichtigen kristallwasserfreien Alkalihydrosulfite gewonnen werden können.

Kl. 12i. Nr. 171991 vom 2/4. 1905. [18/6. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer, wasserfreier Hydrosulfite.* Zu wasserfreien Hydrosulfiten in guter Ausbeute und von grofser Reinheit gelangt man auch durch direktes Aussalzen, wenn man etwa 50—70° h. Natriumhydrosulfitlsg. mit Kochsalz sättigt u. nun das ausgeschiedene feste Hydrosulfit, am besten unter Zusatz einer weiteren Menge Kochsalz, so lange in Ggw. der Mutterlauge digeriert, bis das ausgeschiedene Natriumhydrosulfit sich in ein schweres sandiges Pulver verwandelt hat, was in $^1/_2$—1 Stunde der Fall ist. Nur darf man das Prod. nicht, wie es seither bei der Aussalzung geschehen ist, in der Mutterlauge erkalten lassen, sondern man mufs es h. filtrieren. Man wäscht sodann zweckmäfsig zuerst mit h., dann mit k. A., und zuletzt trocknet man im Vakuum. Aus der Mutterlauge kristallisiert dann beim Erkalten ein Rest des Hydrosulfits aus, und zwar in wasserhaltiger Form. Statt *Kochsalz* können auch andere ll. Hydrosulfit abscheidende, aber nicht zerstörende Salze angewendet werden, wie *Natriumsulfat, Soda, Natriumnitrat, Natriumacetat* etc. Die gleiche Umwandlung des durch Aussalzen abgeschiedenen feuchten Hydrosulfits in die wasserfreie Form vollzieht sich auch bereits ohne weiteren Zusatz aussalzender Mittel beim blofsen Erwärmen; jedoch ist dieses Verf. weniger vorteilhaft, weil ein zu grofser Teil des Prod. in Lsg. bleibt. Aber nicht allein aus Lsgg. kann man in der angegebenen Weise das wasserfreie Salz abscheiden, sondern es läfst sich auch das feste Hydrosulfit (oder eine konz. Paste desselben) vom Kristallwasser befreien durch Erwärmen mit gesättigter Kochsalzlsg. auf 50—70°, bis es sich in das oben beschriebene sandige Pulver verwandelt hat. Das so dargestellte *wasserfreie Natriumhydrosulfit* stellt ein glänzendes, hartes Kristallpulver dar, welches ohne weiteres nahezu 100%ig. und vermöge seiner derben Struktur aufserordentlich unempfindlich gegen Luft ist. Versetzt man in ähnlicher Weise Natriumhydrosulfitlsg. mit konz. *Chlorcalciumlsg.* bei 50—70° und rührt noch einige Zeit bei dieser Temperatur, so erhält man das *kristallwasserfreie Calciumsalz*; überhaupt erhält

man auf diese Art die auf irgend eine Weise abgeschiedenen Hydrosulfite oder deren Doppelsalze, z. B. *Zinkalkalihydrosulfite* etc., direkt in wasserfreier Form.

Kl. 12i. Nr. 171364 vom 5/6. 1904. [21/5. 1906].

F. Todtenhaupt, Dessau, *Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, rotem Phosphor.* Die Darst. von fein verteiltem, rotem Phosphor durch Erhitzen einer Lsg. von gelbem Phosphor unter Zusatz von Jod wird nun in der Weise bewirkt, daſs man als Lösungsmittel *Benzol*, *Toluol*, *Xylol*, *Naphtalin* oder ähnliche KW-stoffe verwendet. Der Verlauf der dabei auftretenden chemischen Vorgänge ist so zu denken, daſs sofort bei Berührung des Jods mit gelbem Phosphor sich Phosphorjodür (PJ_3) bildet, das bei höherer Temperatur nicht beständig ist, vielmehr in roten Phosphor und freies Jod zerfällt, welch letzteres dann weitere Mengen gelben Phosphors in gleicher Weise umwandelt. Dabei wird das Lösungsmittel nicht angegriffen, und man hat es ganz in der Hand, den Zusatz von Jod so zu bemessen, daſs dessen Beseitigung aus dem dargestellten roten Phosphor überflüssig ist. Man kann nach diesem Verf. sowohl in geschlossenen Gefäſsen wie am Rückfluſskühler arbeiten. Ersteres wird man bei Anwendung von Naphtalin stets vorziehen, da das bei niedriger Temperatur feste Naphtalin die oberen, kalten Teile des Kühlers verstopfen würde. Bei Anwendung der fl. KW-stoffe kann man in der Weise verfahren, daſs man zu der sd. Lsg. des Phosphors in einem der genannten KW-stoffe aus einem seitlich höher stehenden Gefäſse allmählich eine schwache Jodlsg. in demselben Lösungsmittel tropfen läſst, wobei Xylol die beste Ausbeute gibt.

Vor dem bisher als Lösungsmittel bei der Darst. von rotem aus gelbem Phosphor unter Einw. von Jod benutzten Phosphortribromid und dem ebenfalls hierzu vorgeschlagenen Schwefelkohlenstoff haben die nun benutzten Stoffe auſser anderem den Vorzug, von gelbem Phosphor nicht angegriffen zu werden.

Kl. 12i. Nr. 171372 vom 6/6. 1903. [25/5. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd.* Die bisherigen Methoden der Darst. der Erdalkalisuperoxyde leiden an verschiedenen Mängeln; diese sollen nun bei dem neuen Verf. vermieden werden, welches sich durch Einfachheit und die Gewinnung reiner Prodd. auszeichnet. Es wurde nämlich gefunden, daſs beim Behandeln der trockenen, wasserfreien Oxyde des Magnesiums und des Zinks mit chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd der Sauerstoff des letzteren mit groſser Leichtigkeit aufgenommen wird, wobei die entsprechenden, wahrscheinlich wasserfreien Superoxyde entstehen, welche sich sehr leicht von dem daneben entstehenden reinen W. trennen lassen. Diese Prodd. brauchen auch nicht ausgewaschen zu werden, da absolut keine Verunreinigungen mit der Lauge in ihnen zurückbleiben können, vorausgesetzt, daſs die angewandten trockenen Oxyde rein waren. Die so hergestellten Superoxyde sind sehr hochprozentig und in trockenem Zustande sehr gut haltbar. Durch nochmaliges Behandeln dieser Prodd. mit reinem Wasserstoffsuperoxyd kann man ihren Gehalt an wirksamem Sauerstoff noch erhöhen.

Kl. 12i. Nr. 172508 vom 28/8. 1904. [18/6. 1906].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und **Erich Müller**, Dresden, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumpersulfat aus Natriumsulfat.* Die bisher nicht mögliche direkte technische elektrolytische Darst. von *Natriumpersulfat* gelingt nun, wenn man eine mit konz. Schwefelsäure versetzte, gesättigte Natriumsulfatlsg. der anodischen Oxydation unterwirft. Da zur B. eines Mol. Überschwefelsäure oder Persulfat der Zusammentritt zweier HSO_4-, bezw. $NaSO_4$-Reste erforderlich ist, so erfolgt die B.

der ersteren um so leichter, je mehr solcher Reste an der Anode zur Verfügung stehen, je höher also die SO_4-Konzentration des Elektrolyten ist. Aus diesem Grunde gibt eine gesättigte Natriumsulfatlsg. bessere Resultate als eine verd., und durch Zusatz von konz. Schwefelsäure kann die SO_4-Konzentration und dadurch die Ausbeute an Persulfat noch mehr gesteigert werden. Aufserdem wird durch deren Zusatz die Löslichkeit des Natriumpersulfats sehr stark erniedrigt. Während reines W. etwa 50 % $Na_2S_2O_8$ aufnimmt, beträgt die Löslichkeit dieses Salzes in einer Lsg. von 150 g Na_2SO_4 10 aq. in 70 g konz. H_2SO_4 nur etwa 6 %. Dieser Umstand ermöglicht die elektrolytische Darst. des Natriumpersulfates ohne Diaphragma, da infolge der geringen Persulfatkonzentration die kathodische Reduktion, besonders bei Anwendung hoher Stromdichten, keinen hohen Wert erreichen kann.

Kl. 12k. Nr. 170807 vom 31/3. 1904. [11/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161718 vom 6/6. 1903; vgl. C. **1905**. II. 725.)

Karl Zimpell, Stettin, *Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak.* Die Abänderungen, die der App. des Hauptpat. durch diesen Zusatz erfährt, bezwecken, eine Abkühlung der Abgase, bevor sie in das Nachsättigungsgefäfs gelangen, zu verhindern, und eine einfachere Überwachung des Sättigungsvorganges zu ermöglichen. Zu dem Ende erstreckt sich der Boden des Nachsättigungsgefäfses über die ganze innere Breite der Glocke des Hauptsättigungsgefäfses; aufserdem ist das Nachsättigungsgefäfs mit seinem Boden auf dem oberen Rande der Glocke des Hauptsättigungsgefäfses angeordnet, infolge dessen der Durchmesser des Nachsättigungsgefäfses von dem der Glocke des Hauptsättigungsgefäfses unabhängig wird. In das nach oben offene Nachsättigungsgefäfs ist eine Glocke derartig eingesetzt, dafs ein innerer geschlossener und ein äufserer offener Teil des Nachsättigungsgefäfses entsteht, die mittels Durchbrechungen des unteren Randes dieser Glocke oder dergleichen miteinander in Verbindung stehen, zum Zweck, den Inhalt des Nachsättigungsgefäfses leicht überwachen und in gewünschter Konzentration halten zu können.

Kl. 12k. Nr. 170906 vom 28/1. 1903. [1/5. 1906].

H. Gutknechts Erben, Wiesental, Baden, *Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse.* Zur Gewinnung von Cyanverbb. aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Nd. oder aus der Gasreinigungsmasse wird der Nd. bezw. die M. mit 35—40%iger Mineralsäure bei etwa 110° behandelt und alsdann in bekannter Weise auf Blutlaugensalz oder Berliner Blau verarbeitet. Durch die Vorbehandlung mit 35—40%iger Schwefelsäure bei etwa 110° wird eine gröfsere Ausbeute an Berliner Blau erreicht als beim bisherigen Verf. der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse bezw. des Metallniederschlages aus Gaswasser, weil noch andere Cyanverbb. als Berliner Blau hierbei in Berliner Blau übergeführt werden, während sie bisher verloren gingen.

Kl. 12i. Nr. 170107 vom 10/4. 1904. [23/4. 1906].

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Köln, *Vorrichtung zum Verdampfen von Sole u. dergl.* Bei Verdampfern mit im unteren Teil befindlicher, von lotrechten Siederohren durchgezogener Dampfkammer hat man bereits zur Vermeidung des Festbrennens von Salzkristallen einen Umlauf der Sole vom Verdampfer über einen Salzabscheider und von da zurück zum Verdampfer mittels Pumpen bewirkt. Bei dem vorliegenden Verdampfer findet ebenfalls ein stetiger Umlauf der Fl. über einen Salzabscheider statt, zum Unterschiede aber von älteren Einrichtungen ist

der Verdampfer durch ein diesen durchziehendes Ableitungsrohr mit dem oberen Teile des als besonderer geschlossener Behälter ausgeführten Salzabscheiders und dieser wieder durch eine von seinem oberen Teile ausgehende Leitung mit dem Verdampfer so verbunden, daſs der Umlauf der zu verdampfenden Fl. lediglich infolge der in den einzelnen Teilen der Vorrichtung im Betrieb entstehenden hydrostatischen Druckunterschiede erfolgt.

Kl. 12i. Nr. 171714 vom 1/5. 1904. [6/6. 1906].

Harry Tee, Liverpool u. **Henry Hyde Perkes**, Surbiton, Engl., *Verfahren zur Darstellung von weiſsem, reinem Salz.* Stark verunreinigtes Steinsalz läſst sich durch bloſses Schmelzen und Stehenlassen der Schmelze an der Luft nicht in rein weiſses Salz überführen; es gelingt dies nun aber, wenn man durch die Schmelze geraume Zeit (20—40 Minuten) Luft vorteilhaft in hoch erhitztem Zustande, hindurchleitet und die Schmelze längere Zeit in erhitztem Zustande der Ruhe überläſst, damit die Unreinigkeiten und der Rückstand zu Boden fallen können. *Kalk* oder ähnliche Körper können vor der Schmelze in geringen Mengen, beispielsweise von 0,1—1,0%, zu dem unreinen Salz hinzugefügt werden, um die Abscheidung des in dem Salz enthaltenen Eisenoxydes zu unterstützen. Das geschmolzene, geklärte Salz läſst man alsdann in Kühlgefäſse oder auf Tennen flieſsen, oder es wird vermittels Luft, Gas, Dampf oder durch mechanische Schlagwerke granuliert.

Kl. 12i. Nr. 172313 vom 13/6. 1902. [18/6. 1906].

Salzbergwerk Neu-Staſsfurt, Neu-Staſsfurt b. Staſsfurt, *Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats.* Zu der bekannten Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonats mittels Magnesia bei unter 20° liegenden Temperaturen ist nicht jede Magnesia für den fabrikatorischen Betrieb bei so niedrigen Temperaturen verwendbar, z. B. nicht eine durch Glühen von Chlormagnesium erhaltene, weil diese infolge ihrer kristallinischen Beschaffenheit zu geringe Reaktionsfähigkeit besitzt. Es wurde nun gefunden, daſs, wenn die Zers. bei einer zwischen 20 und 50° liegenden Temperatur ausgeführt wird, eine rasche Zers. auch bei Anwendung von relativ schwer reagierender Magnesia erfolgt. Die Zers. findet beim innigen Zusammenrühren von Kaliummagnesiumcarbonat mittels Magnesia (Magnesiahydrat) in wss. Lsg. gemäſs der Gleichung:

$$2(MgCO_3, KHCO_3, 4H_2O) + MgO + H_2O = 3(Mg \cdot CO_3, 3H_2O) + K_2CO_3 + H_2O$$

statt.

Kl. 12i. Nr. 172403 vom 2/5. 1902. [23/6. 1906].

Meyer Wildermann, London, *Rührvorrichtung an elektrolytischen Zellen.* Bei dieser elektrolytischen Zelle zur Zers. von Salzlsgg. wird in bekannter Weise die Zwischenwand zwischen Bildungskammer und Zersetzungskammer durch eine Reihe übereinander befindlicher Quecksilbertröge mit untereinander kommunizierenden beiderseitigen Trogabteilen gebildet. Bei diesen Zellen ist die Quecksilberkathode ruhend, und die Überführung des Amalgams von der Bildungskammer zu der Zersetzungskammer wurde bisher durch den Unterschied in der Oberflächenspannung in den beiden Trogabteilen bewirkt. Solche Zellen haben jedoch einen schlechten Wirkungsgrad und gestatten nur die Verwendung sehr geringer Stromdichten. In einer derartigen Zelle werden nun auf derjenigen Seite der Tröge, auf der das Amalgam gebildet wird, Rührorgane vorgesehen, welche das an der Oberfläche des Quecksilbers sich bildende Amalgam bis unterhalb des Trennungssteges mit dem Quecksilber durchmischen. Diese Anordnung gestattet, mit der erwähnten Zelle

einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen und sehr hohe Stromdichten, 30 bis hinauf zu 60 Amp. pro qdcm, zu benutzen, während man in den besten bekannten Zellen nur Stromdichten von 10 Amp. pro qdcm benutzen kann. Die an der Bildungsseite vorgesehenen Rührorgane dienen dabei nicht zum eigentlichen Transport des Amalgams zur Zersetzungsseite, sie dienen vielmehr dazu, das sich an der Oberfläche des Quecksilbers bildende Amalgam durch Aufrühren mit dem Quecksilber bis unterhalb des Trennungssteges zu bringen, worauf es dann infolge seiner leichteren D. an der Zersetzungsseite aufsteigt. Rührvorrichtungen für elektrolytische Zellen, welche das Quecksilber körperlich von der Bildungskammerseite nach der Zersetzungskammerseite bewegen und das sich bildende Amalgam dabei mitnehmen, derart, daſs die Rührvorrichtungen nicht durch Aufrühren, sondern durch körperliche Bewegung von Amalgam und Quecksilber wirken, sind bekannt. Diese Zellen leiden jedoch an der sogenannten Abstreifwirkung, indem sich das Amalgam an den Trennungsstegen abstreift und dadurch fest wird, wodurch die Wirkungsweise der Zellen beeinträchtigt wird. Eine derartige Abstreifwrkg. tritt bei der vorliegenden Einrichtung nicht ein. Bei dieser dienen die Rührorgane in der Bildungskammer vielmehr dazu, das Amalgam von der Oberfläche bis unterhalb des Trennungssteges mit dem Quecksilber durchzumischen, so daſs das Amalgam dann infolge seiner leichteren D. an der Zersetzungskammerseite aufsteigen kann. Versa. mit der neuen Zelle haben gezeigt, daſs bei ihr Amalgamdichten bis hinauf zum starren Amalgam benutzt werden können.

Kl. 12i. Nr. 172682 vom 31/7. 1904. [25/6. 1906].

Alf Sinding-Larsen, Christiania, *Quecksilberkathode für die Elektrolyse von Salzlösungen.* Bei der Elektrolyse von Salzlsgg., z. B. einer Lsg. von Kochsalz, mit einer gewöhnlichen Quecksilberkathode legt sich das gebildete Amalgam als eine ziemlich feste Kruste an die Oberfläche der Kathode an, so daſs das aufgenommene Metall durch Zirkulation oder andere Bewegung der Quecksilbermasse schwer abgeführt werden kann. Zur Vermeidung einer solchen Kruste führt man die Elektrolyse schon derart aus, daſs an der Unterseite des Quecksilbers das Amalgam gebildet wird, das dann durch das Quecksilber nach dessen Oberfläche aufsteigt und dort von einer geeigneten Fl. leicht zersetzt werden kann. Die zu diesem Zweck vorgeschlagene Kathode besteht aus einer Quecksilberschicht, welche von dem durchlochten Boden eines Gefäſses getragen wird. Durch Wahl eines geeigneten Stoffes für diesen Träger, d. h. eines nicht leitenden Stoffes, an dem das Quecksilber nicht haftet, und passend kleiner Durchlochungen, kann man erreichen, daſs die Quecksilberschicht ohne durchzusickern von einem solchen durchlochten Boden getragen werden kann. Eine solche Kathode besitzt jedoch den Übelstand, daſs das Quecksilber an seiner Unterseite nicht völlig freiliegt, sondern nur durch die Öffnungen des nicht leitenden Trägers mit dem Elektrolyten in Berührung steht. Infolgedessen läſst es sich nicht vermeiden, daſs der Elektrolyt in Berührung mit stromlosen Flächen der Kathode gelangt, und daſs sich Gasbläschen zwischen dem Quecksilber und dem Träger ansammeln, welche weiterhin die stromleitende Fläche, bezw. die wirksame Kathodenfläche vermindern, und wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind, durch die Kathode treten, wobei Elektrolyt unvermeidlich mitgerissen wird. Durch die vorliegende Anordnung, bei der sich ebenfalls das Amalgam an der Unterseite des Quecksilbers bildet, werden diese Übelstände dadurch vermieden, daſs man die Kathode so herstellt, daſs deren untere Seite eine freie, völlig zusammenhängende, also wirksame Quecksilberschicht bildet. Um dies zu erreichen, wird als Träger für das Quecksilber ein am Quecksilber anhaftendes, zweckmäſsig amalgamiertes Metallnetz oder dgl. verwendet (vorteilhaft ein amalgamiertes, feinmaschiges Netz aus Kupfer), dessen Maschen völlig mit Quecksilber derart aus-

gefüllt werden, daſs das Quecksilber jeden Draht an allen Seiten umgibt. Bei einer derartigen Kathode kommt somit der Elektrolyt mit der ganzen unteren Fläche des Quecksilbers, also nur mit einer durchgängig stromleitenden Fläche in Berührung; auch können sich zwischen dem Träger und dem Quecksilber keine Gasbläschen ansammeln. Bei Benutzung einer solchen Quecksilberkathode hat es sich als zweckmäſsig erwiesen, die Anode in bekannter Weise unterhalb der Kathode anzuordnen. Damit sich jedoch nicht Gasblasen unter der Kathode festsetzen, ist es erforderlich, den Elektrolyt in kräftiger Bewegung zu halten, so daſs die Gasblasen fortgeschafft werden.

Kl. 12m. Nr. 171089 vom 30/3. 1904. [16/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163814 vom 28/2. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1474.)

Chemische Fabrik in Billwärder, vorm. Heil & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zum Aufschlieſsen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten.* Bei dem Verf. gemäſs dem Hauptpat. kann die Oxydation des Chromoxyds im Chromeisenstein auſserordentlich beschleunigt und von dem Zusatz eines Sauerstoffüberträgers auch ganz abgesehen werden, wenn man den gepulverten Chromeisenstein mit so viel Ätznatron zusammen schmilzt, daſs eine leichtflüssige Schmelze entsteht, und durch diese Schmelze atmosphärische Luft in feiner Zerteilung bei einer Temperatur von 500—600° hindurchtreibt. Es wirkt bei dieser Arbeitsweise, welche die eingeblasene Luft in feiner Verteilung u. mit groſser Oberfläche zur Wrkg. bringt, das im Chromeisenstein stets vorhandene Eisenoxydul nach seiner teilweisen Oxydation zu Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger in Verb. mit der gleichen energischen Wrkg. von Manganoxyd, welches in den meisten Chromeisensteinen enthalten ist. — Die Wirkungsweise der in die Chromeisenstein-Ätznatronschmelze eingeblasenen Luft ist eine überaus energische und schnelle, so daſs es leicht gelingt, den Chromeisenstein in 2—2½ Stunden so weit aufzuschlieſsen, daſs nach dieser Zeit 96—97% des Chromgehaltes in Alkalichromat umgewandelt sind.

Kl. 12m. Nr. 172070 vom 15/9. 1903. [14/6. 1906].

Hermann Schulze, Bernburg, *Verfahren zur Herstellung von porösem Bariumoxyd.* Das im elektrischen Lichtbogen erschmolzene Bariumoxyd (Pat. 108599; vgl. C. **1900**. I. 1152) ist steinhart; um dasselbe porös zu machen, wird es nun in einer verschlossenen Kugelmühle fein gepulvert und mit Bariumnitrat und Kohle gut gemischt, worauf man das Gemenge in einem elektrischen Ofen glüht, aber nur unter Einw. der strahlenden Wärme von Lichtbögen oder elektrischen Widerstandskörpern, oder in einem Retortenofen. Das Mischungsverhältnis ist auf 88,5 Tle. Bariumoxyd, 10 Tle. Bariumnitrat und 1,5 Tle. Kohle festgelegt. Sobald die Glühhitze eingetreten ist, treten rapide, ja explosionsartige Entwicklungen von salpetriger S. aus dem Gemisch auf. Durch die schnelle Entw. der salpetrigen S. werden zugleich auch die feinen, als Staub eingebrachten Bariumoxydteile gesprengt, bezw. aufgebläht, und man erhält statt der festen harten Oxydmasse ein Bariumoxyd von poröser Struktur.

Kl. 12n. Nr. 171716 vom 18/8. 1904. [8/6. 1905].

Laurent Fink-Huguenot, Paris, *Vorrichtung zur Oxydation von Metallen.* Mittels dieser Vorrichtung wird das flüssige Metall fein zerstäubt und in diesem Zustande der oxydierenden Einw. von Stichflammen ausgesetzt.

Kl. 12n. Nr. 172460 vom 11/10. 1904. [18/6. 1906].

Th. Goldschmidt, Essen a./Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung farbloser Chlorzinklaugen aus den durch organische Stoffe verunreinigten Abfalllaugen.* Zur Ge-

winnung farbloser Chlorzinklaugen aus den durch organische Stoffe verunreinigten Abfalllaugen werden die Laugen eingedampft und das zurückbleibende Chlorzink wesentlich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wobei unter dem Einfluſs der Hitze und der wasserentziehenden Eigenschaften des Chlorzinks die organischen Substanzen in filtrierbare Kohle übergehen und nach dem Wiederauflösen der M. in W. von der Lauge mechanisch getrennt werden können.

Kl. 12e. Nr. 171453 vom 20/4. 1905. [13/6. 1906].

Bertrand Bibus und **Rudolf Scheuble**, Wien, *Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters.* Zur Darst. von *Salicylsäurementhylester* wird ein Gemisch von *Menthol* mit *Salicylsäure* unter Hindurchleiten eines Gasstromes auf eine den F. des Gemisches übersteigende, jedoch unter 220° liegende Temperatur erhitzt. Der Ester besteht aus einer dicken, fast farblosen Fl. von kaum merklichem Geruch und süſslichem Geschmack, Kp_{15}. 190°, Kp_{10}. 175°; unl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Der Ester soll therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12e. Nr. 171485 vom 1/1. 1905. [15/6. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure.* Beim Fällen von cholsaurem Kalium mit Quecksilberchlorid entsteht eine milchige Trübung, die sich nicht abfiltrieren läſst; die ganze Fl. erstarrt vielmehr nach wenigen Minuten zu einer durchsichtigen Gallerte, die bei dem Verd. mit W. in Lsg. geht. Quecksilbersulfat u. -nitrat sind ebenfalls zur Darst. von cholsauren Salzen ungeeignet, weil sie sehr leicht basische Salze liefern. Man erhält dagegen reine *Quecksilbersalze* der *Cholsäure*, wenn man von den Quecksilbersalzen organischer Säuren, besonders den Acetaten, ausgeht. Das cholsaure Quecksilberoxydul, $C_{24}H_{39}O_5Hg$, ist ein leichtes, gelblichweiſses, in W. fast unl. Pulver; beim Übergieſsen mit fixen Alkalien wird schwarzes Quecksilberoxydul abgeschieden; durch A. wird es zers. Das cholsaure Quecksilberoxyd, $(C_{24}H_{39}O_5)_2Hg$, ist ebenfalls ein leichtes, gelblichweiſses Pulver, das in reinem W. swl. ist, während es von W., das Salze gel. enthält, reichlicher aufgenommen wird. Besonders ll. in Kochsalz und Chlorkaliumlsgg., weshalb man auch durch Umsetzen der Kalium- oder Natriumsalze der Cholsäure mit Quecksilberchlorid nicht das cholsaure Quecksilberoxyd erhalten kann. Alkalien scheiden aus dem cholsauren Quecksilberoxyd gelbes Quecksilberoxyd ab. A. l. es unter Zers. Beide Salze sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 171147 vom 16/7. 1904. [21/5. 1906].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure.* Beim Erhitzen von *Dicyandiamidin* (*Guanylharnstoff*) mit *Diäthylmalonsäureestern* und Alkalialkoholat oder anderen alkal. Kondensationsmitteln entsteht als Hauptprod. *Guanyldiäthylbarbitursäure*, $\begin{matrix}NH\text{———}CO\text{—}C(C_2H_5)_2\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CO\cdot N[C(:NH)(NH_2)]\cdot CO\end{matrix}$. Die Säure kristallisiert aus verd. h. Salzsäure in gut ausgebildeten Säulen, ll. in h. Mineralsäuren und Alkalien, wl. in A. Beim längeren Kochen mit Mineralsäuren entsteht *Diäthylbarbitursäure.* Aus Diäthylmalonsäureestern u. Dicyandiamid (vgl. Pat. 158591; C. **1905**. I. 784) entstehen zwar auch Pyrimidinderivate, aber nur in ganz geringer Menge und wahrscheinlich durch Einw. des aus Dicyandiamid leicht entstehenden Dicyandiamidins; der gröſste Teil des Dicyandiamids bleibt unverändert, u. durch Ansäuern gewinnt man ein Öl, das bei der Dest. in Diäthylessigsäure und deren Ester, sowie Kohlensäure zerfällt.

Kl. 12p. Nr. 171172 vom 23/1. 1904. [21/5. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben.* Es wurde die Beobachtung gemacht, dafs Oxäthylanilin, seine Homologen, sowie seine Carbonsäuren und ebenso die am Stickstoff alkylierten und oxyalkylierten Abkömmlinge dieser Körper durch Schm. mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien und Alkalioxyden, Erdalkalioxyden oder anderen wasserzersetzenden anorgan. Stoffen, wie Alkaliamiden, Alkalimetallen etc. mit technisch befriedigender Ausbeute in *Indoxyl*, bezw. dessen Derivate übergeführt werden können. An Stelle der Oxäthylbasen können auch ihre Alkalisalze verwendet werden. Diese werden erhalten, wenn man z. B. Natriummetall in die auf 170—180° erhitzte Base einträgt, oder wenn man ein Gemenge der Base, z. B. Oxäthylanilin, mit Natron- oder Kalilauge im Vakuum schliefslich bei 150—200° so lange erhitzt, als noch W. überdestilliert. Die Rk.:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\!>\!CH_2$$

besteht in einer Oxydation unter dem Einfluſs des h. Alkalis. Die am Stickstoff alkylierten oder oxalkylierten Derivate des Oxäthylanilins, bezw. seiner Homologen verlieren hierbei gleichzeitig die Alkyl-, bezw. eine Oxalkylgruppe und gehen ebenfalls in das entsprechende Indoxyl über. Die Indoxyle können in der üblichen Weise in Indigofarbstoffe verwandelt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele; so gewinnt man aus *Oxäthylanilin* durch Verschmelzen mit Ätzkali im Autoklaven bei 280—290° u. nachträglicher Oxydation der aufgelösten Schmelze *Indigo*. Ferner ist ausführlich erläutert die Verarbeitung von *Äthyloxäthylanilin*, von *Dioxäthylanilin*, $C_6H_5N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, *Oxäthylanilin-o-carbonsäure*, sowie die Überführung von *Oxäthyl-o-toluidin* in *Di-o-methylindigo*.

Kl. 12p. Nr. 171292 vom 27/10. 1903. [16/5. 1906].

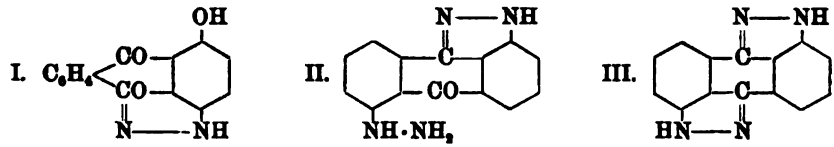
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4-6-dioxypyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten.* Gemäfs Patent 158621 (C. **1905**. I. 841) erhält man aus Malonitril u. dessen Alkylderivaten durch Kondensation mit Thioharnstoff Diiminothiopyrimidin und dessen C-Alkylderivate. Diese Verbb. kann man nun durch Behandlung mit verseifenden Mitteln in die entsprechenden 2-Thio-4,6-dioxypyrimidine überführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *2-Thio-4,6-Dioxypyrimidin* aus *2-Thio-4,6-diiminopyrimidin* durch Erhitzen mit 30%ig. Schwefelsäure u. von *2-Thio-4,6-dioxy-5-diäthylpyrimidin* aus *2-Thio-4,6-diimino-5-diäthylpyrimidin* durch Erhitzen mit konz. Salzsäure.

Kl. 12p. Nr. 171293 vom 31/8. 1904. [21/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten.* Behandelt man die nach Patent 163447 (C. **1905**. II. 1301) erhältlichen Hydrazine der Anthrachinonreihe mit wasserentziehenden Mitteln, so findet unter Wasseraustritt eine intramolekulare Ringschliefsung statt unter B. neuer Verbb., die als Derivate des Pyrazols aufzufassen sind. Die Entstehung dieser *Pyrazole* geht aufserordentlich leicht vor sich. In vielen Fällen genügt ein Kochen der wss. Lsg. des salzsauren Hydrazins, oder ein Erhitzen des Hydrazins für sich auf höhere Temperatur, oder Kochen mit Eisessig, oder Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von salzsaurem Anilin, oder des salzsauren Hydrazins mit Anilin etc. Falls zwei Hydrazinreste in 1,5- oder 1,4-Stellung vorhanden sind, findet eine zweifache Ringschliefsung statt, und zwar erfolgt diese successive. Statt von den Hydrazinen kann man auch von ihren Sulfosäuren ausgehen. Diese werden

so lange erhitzt oder mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, bis keine Hydrazinreaktion mehr festzustellen ist. Dabei werden die Sulfogruppen im Laufe des Prozesses abgespalten.

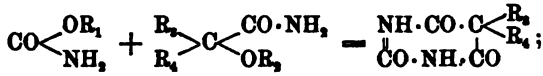
Die so erhaltenen Pyrazole sind sehr beständige Körper von schwach basischem Charakter. Sie sollen zur Darst. von Farbstoffen oder von therapeutischen Mitteln dienen. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. der Pyrazolderivate. Aus salzsaurem *1-Oxy-4-hydrazinanthrachinon* erhält man durch Erhitzen mit Anilin u. Anilinchlorhydrat auf 170—180° eine lockere Anilinverb. des Pyrazols I. in langen quadratischen Säulen, die beim Waschen mit A., Bzl., Lg. unter Anilinverlust matt werden; die Lsg. in kons. Schwefelsäure ist gelb mit starker grüner Fluoreszenz, ebenso die Lsg. in Natronlauge. Salzsaures *1,5-Dihydrazinanthrachinon* löst sich beim Erhitzen mit W., event. nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure und aus der Lsg. scheiden sich bei längerem Kochen graphitglänzende Kristalle des Pyrazols II. ab, dessen Lsg. in kons. Schwefelsäure schwach braunviolett ist mit intensiver ultramarinblauer Fluoreszenz. Erhitzt man *1,5-Disulfodihydrazinanthrachinon* mit verd. 3—5%ig. Salzsäure 1—2 Stdn. unter Druck auf 140°, so entsteht das Pyrazol III., dessen Chlorhydrat sich beim



Erkalten kristallinisch abscheidet. Durch Natronlauge wird die freie Base als hellrehfarbiger, amorpher Nd. ausgefällt, der sich beim Stehen in schöne, charakteristische Kristalle umwandelt, wl. in h., verd. Natronlauge mit gelber Farbe und blauer Fluoreszenz; die Lsg. in kons. Schwefelsäure ist fast farblos u. zeigt intensive, blaue Fluoreszenz.

Kl. 12p. Nr. 171294 vom 3/12. 1904. [21/5. 1906].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten.* Durch Kondensation von Urethanen mit Malonaminsäureestern und deren Alkylderivaten gelangt man nach folgender Gleichung zu Barbitursäure und deren C-Alkyldervaten:



(es bedeutet R_3 u. R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, R_2 einen Alkylrest, R_1 einen Alkyl- oder Arylrest). Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Barbitursäure* aus *Malonaminsäureäthylester* u. *Urethan* durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat bei Wasserbadtemperatur.

Bibliographie.

Bailey, G. H., Element of quantitative Analysis. London 1905. 8. 256 pg. cloth. Mark 4,70.

Centralblatt, Hygienisches. Unter Leitung von A. Baginsky, F. Löffler, R. Wehmer u. a. herausgegeben von **P. Sommerfeld**. Berlin. — Band I (März 1906 bis Februar 1907). Mark 30.

Copaux, H., Recherches expérimentales sur le Cobalt et le Nickel. Paris 1905. gr. in-8. 104 pg. av. figures. Mark 4.

Ditte, A., Étude générale des Sels. 2 volumes (I: Sels binaires. II: Sels ternaires oxygénés). Paris 1905. gr. in-8. 304 et 384 pg. Mark 18,50.

Dünkelberg, F. W., Die Reinigung des Wassers für kommunale, häusliche u. gewerbliche Zwecke. Neues, bereits erprobtes Filtersystem. Mit Anhang: Prüfung des Wassers auf organische Stoffe von HANAMANN. Berlin 1906. 8. 98 SS. mit Figuren. Mark 2,40.

Granger, A., La céramique industrielle. Paris 1905. 8. X und 644 SS.

Kaufmann, L., Erläuterungen zu Experimenten über Radioaktivität. München 1906. gr. 8. 8 SS. Mark 0,40.

Kaufmann, L., Erläuterungen zu Experimenten über Phosphoreszenz. München 1906. gr. 8. 5 SS. Mark 0,30.

Lorentz, H. A., Ergebnisse u. Probleme der Elektronentheorie. 2. Auflage. Berlin 1906. 8. 59 SS. mit 8 Figuren. Mark 1,50.

Meyer, V., u. **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. (2 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage von **P. Jacobson** und **R. Stelzner**. (In 4 Abteilungen.) Abteil. 1. Leipzig 1906. gr. 8. SS. 1—448 mit Figuren. Mark 10,80.

Band II (Cyklische Verbindungen; Naturstoffe). 1. Auflage. Teil 1 u. 2 (soweit erschienen, bearbeitet mit **C. Harries** u. **A. Reissert**). 1902 u. 1903. Mark 44,50.

Régnier, L. R., Radioscopie, Radiographie, Radiothérapie. Applications techniques et chimiques. Paris 1906. 8. 240 pg. av 24 planches. Mark 3.

Rosenthaler, L., Neue Arzneimittel organischer Natur. Vom pharmazeutisch-chemischen Standpunkte aus bearbeitet. Berlin 1906. 8. VII und 262 SS. Leinenband. Mark 6.

Schmidt, F., Kompendium der praktischen Photographie. 10., verbesserte Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. XVI und 393 SS. mit 16 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 6.

Schubert, M., Die Zellulosefabrikation (Zellstofffabrikation). 3., umgearbeitete Auflage, bearbeitet von **T. Knösel**. Berlin 1906. 8. mit 135 Figuren. Mark 6.

Stavenhagen, A., Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Stuttgart 1906. gr. 8. X und 524 SS. mit 174 Figuren. Mark 11,60.

Strunz, F., Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie. Eine Einleitung in die Geschichte der Chemie des Altertums. Wien 1906. 8. Mark 2.

Teclu, N., Studienbehelfe für den Unterricht in der allgemeinen und technischen Chemie. Leipzig 1905. gr. 8. V und 270 SS. Mark 4,20.

Thomson, J. H., Guide to the Explosives Act, 1875 and to the Orders in Council and Orders of the Secretary of State made under that Act; with remarks upon the Explosive Substances Act, 1883. London 1905. 8. 411 pg. boards. Mark 4,50.

Weinschenk, E., Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Freiburg 1906. 8. mit 135 Figuren. Mark 4.

Whipple, G. C., The Microscopy of Drinking Water. 2. edition. New-York 1905. 8. XIII und 323 pg. with illustrations. cloth. Mark 17.

Windisch, K., Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines. Stuttgart 1906. 8. III und 122 SS. mit 6 Tabellen. Mark 4.

Schluß der Redaktion: den 9. Juli 1906.

Klasse:

K. 28207. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 18/1. 1905.

18b. K. 30155. **Roheisen**, Verfahren zum Entschwefeln von Roheisen mittels Hochofenschlacke oder dgl. Emil Kratochvil, Königshof i. Böhm. 14/8. 1905.

21h. J. 6372. **Elektrischer Ofen**, dessen Wandungen innen mit Leitern zweiter Klasse ausgekleidet sind. Basilius von Ischewski, Kiew, Rußl. 28/8. 1901.

32b. A. 12351. **Vergoldung**, Verfahren zur nassen — von Glas, Porzellan und anderen nicht metallischen und die Elektrizität nicht leitenden

Klasse:

Körpern. Carl Aufsberg's Erben: Wwe. Cornelie Helene Emma Aufsberg, geb. Seiler, und Wilhelmine Elisabeth Ella Aufsberg, Wiesbaden. 4/9. 1905.

42l. L. 22549. **Densimeter.** Dr. Cestmir Lang, Zahradka, Böhmen. 1/5. 1906.

53i. K. 27706. **Milcheiweiss.** Verfahren zur Gewinnung von trockenem, reinem genuinen —. G. E. Marsmann, Hamburg. 9/7. 1904.

57d. R. 20431. **Pigmentmasse**, Verfahren zur Herstellung von — für Kornhochdruck. E. Reichold und Eduard Fr. Felsing, München. 26/11. 1904.

Allgemeiner Deutscher Versicherungs-Verein in Stuttgart

Auf Gegenseitigkeit. Gegründet 1875.

Unter Garantie der Stuttgarter Mit- und Rückversicherungs-Aktiengesellschaft.

Kapitalanlage mehr als 45 Millionen Mark.

Haftpflicht-Versicherung für Chemiker und chemische Fabriken.

Empfehlungsverträge mit Innungen, Vereinen und Handwerkskammern.

Gesamtversicherungsstand über 660000 Versicherungen. Monatlicher Zugang ca. 6000 Mitglieder.

Prospekte, Versicherungsbedingungen, Antragsformulare, sowie jede weitere Auskunft bereitwilligst und kostenfrei.

Unfall-Versicherung. | Vertreter aus allen Ständen überall gesucht. | **Lebens-Versicherung.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

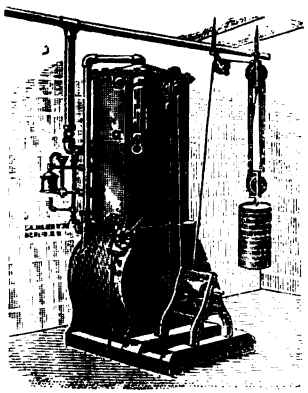
als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. BERLIN NW. Luisenstr. 58.

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [61]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

[49]

Berlin NW. 6. R. Friedländer & Sohn.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen
auf dem Gebiete der
Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

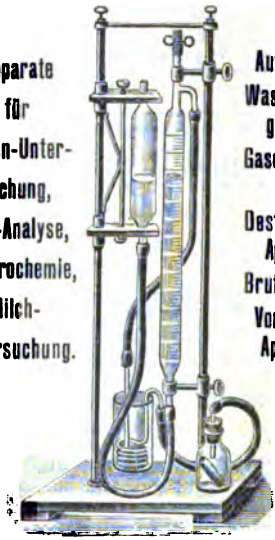
Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.
Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, wie sie in der Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wurden, sind hier in systematischer Folge unter Mitwirkung des Herrn Dr. Zscheye zusammengestellt, als Festschrift zur Eröffnungsfeier des neuen Instituts für Zucker-Industrie zu Berlin.

Dr. Hermann Rohrbeck
Engros! vorm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 29a.
Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.



Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

Wir suchen Abnehmer
der gallertartigen, stark konzentrierten Masse mittelst Dampf entfetteter Knochen.
Bückig & Knuth, Flensburg.
Knochenmühle.

Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften
von
Eilhard Mitscherlich.
Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.
Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**
Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.
Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 5.
S. 389—480.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2.
1. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Van Leeuwen (J. D.), Extraktionsapp. 389.
Perman (E. Ph.), Absorptionsröhre 389.
Villiers (A.), Thermoregulstor 390.— Temperaturunterbrecher 390.
Penfield (S. L.) u. Bradley (W. M.), Filterröhren 390.
Ströhlein & Co., Bürette mit selbsttät. Einstellung 390.
McConnell Sanders (J.), Beckmannapp. für Molekelgewichtsbestst. 390.
Schröder (I.), Thermoskop u. Differentialgasthermometer 391.
Eckhardt (F.), App. zum Entkeimen von Malz 391.
Kurz (K.), Fadenablesung am Blattelektrometer 391.
Moissan (H.), Darst. reiner Gase 392.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wallerant (F.), Isomorphismus u. Mitscherlichsches Gesetz 392.
Briner (E.), Heterogene Gleichgewichte: B. von Phosphoniumchlorid, Ammoniumcarbamat und -sulfhydrat 392.
Buchböck (G.), Hydratation der Ionen 392.
Lehmann (O.), Dampf- und Lösungstension an krummen Flächen 393.
Bancroft (W. D.), Van't Hoff-Raoultsche Formel 394.
Evans (P. N.), Adsorption gel. Stoffe 394.
Dember (H.), Lichtelektr. Effekt und Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, He und H_2 395.
Fischer (Fritz), Widerstandsänderung von Pd-Drähten bei der Wasserstoffokklusion 395.
Bose (E.), Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Best. der Zahl der negat. Leitungselektronen 395.
Kaufmann (W.), Konstit. des Elektrons 396.
Lewin (L.), Miethe (A.) u. Stenger (E.), Photographie der Absorptionsbänder der Blutfarbstoffe 396.
Curie (P.) u. Laborde (A.), Radioaktivität der Gase aus Thermalquellen 396.
Chéneveau (C.), Brechungsexponenten gel. Stoffe in nichtwss. Lösungsmitteln 396.
Gehrcke (E.) u. v. Baeyer (O.), Anwendung der Interferenzpunkte an planparal-

lelen Platten zur Analyse feinster Spektrallinien 396.
Millochau (G.), Photographie des infraroten Spektrums 397.
Rubens (H.), Emissionsvermögen u. Temp. des Auerstrumpfes bei verschied. Cergehalt 397.
Nernst (W.), Berechnung chem. Gleichgewichte aus therm. Messungen 397.
Bingham (E. C.), Dampfdruck u. chem. Zus. 400. — Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Kp. 401.
Berthelot, B. endothermer Verbb. bei hohen Tempp. 401.
Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Metalloxyde als oxydierende Katalysatoren 402.
Job (A.), Oxydationen durch Luft. Vergleichung von Geschwindigkeiten 402.

Anorganische Chemie.

Lorenzen (J.), Zersetzbarkeit der Perhydrolagg. 402.
Gautier (A.), Einw. von Wasserdampf auf Sulfide bei Rotglut. B. von gediegenen Metallen. Anwendungen auf vulkan. Erscheinungen 403.
Berthelot, Synthese der HNO_3 und der Nitrate aus den Elementen 403.
Moissan (H.), F.F. u. Kp.Kp. der P-, Si- u. Borfluoride 404.
Stock (A.), Hoffmann (B.), Müller (F.), v. Schönthan (H.) und Küchler (H.), Rk. zwischen P_2S_5 u. NH_3; Thiophosphate u. Thiophosphorsäuren 404.
Chrétien (P.), Redukt. des Antimonselenids 408.
Manville (O.), Zustandsänderungen d. amorph. C mit der Temp. 408.
Boudouard, Silicone 409.
Coehn (A.), Elektr. Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium 409. 410.
Rengade (E.), Einw. von O auf Rubidiumammonium 410.
Urbain (G.), Kathod. Phosphoreszenz des mit Kalk verd. Europiums. Ternäres Phosphoreszenzsystem: Kalk - Gadoliniumerde - Europiumerde 410.
Malfitano (G.), Osmot. Druck im kolloidalen $FeCl_3$ 410.
Angelucci (O.), Abscheidung des Radiothoriums aus dem Schlamm von Échaillon und Salins Moutier 411.
v. Lerch (F.), Trennung des Radiums C vom Radium B 411.
Barbieri (G. A.), Höhere Valenzstufen des Ag 412.
Guthe (K. E.), Elektrochem. Äquivalent des Ag 412.
Marckwald (W.), Polonium u. Radiotellur 412.
Delépine (M.), Ir-K-Doppelsulfat, $Ir_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ 413.
Friedrich (K.), Blei und Silber 413.
Friedrich (K.) u. Leroux (A.), Silber und Arsen 414.
Shemtschushny (S.), Zn-Sb-Legierungen 414. — Mg-Ag-Legierungen 414.

Organische Chemie.

Mixter (W. G.), Therm. Konstanten v. Acetylen 414.
Windaus (A.), Cholesterin 415.
Mailhe (A.), Synthesen von Aminen mittels fein verteilter Metalle 417.
Menschutkin (B.), Monoätherat des $MgBr_2$ 417.
Jowitschitsch (M. Z.), Konstit. der Knallsäure 417.
Scholl (R.) u. Nyberg (B.), Merkuri-acinitroessigesteranhydrid 418.
Cantoni (H.), Zers. der Erdalkalioxalate durch wss. Lagg. der Alkalisulfate 419.
Ley (H.) u. Werner (F.), Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren u. Darst. kolloidaler Metalloxyde 419.
Rosenlew (E.), Darst. der Adipinsäure 420.
Krafft (F.) und Krell (K.), Derivv. der Sebacinsäure 420.
Ruhemann (S.), Glutakonsäure und Akonitsäure 421.
Haller (A.) u. Blanc (G.), Kondensat. des β,β-Dimethylglycidesters mit Na-Malonester. Synthese der Terebin- und Brensterebinsäure 421.
Anschütz (R.) und Deschauer (A.), Umwandlungen d. Dicarboxyakonitsäuremethylesters 421.
Liebermann (C.), Xanthophansäure und Glaukophansäure 422.
Fischer (Emil) u. Abderhalden (E.), B. v. Dipeptiden bei Hydrolyse der Proteïne 424.
Tanret (G.), Melezitose und Turanose 424.
Tollens (B.), Verhalt. der Stärke bei Hydrolyse mit ziemlich kons. H_2SO_4 424.
Gautier (A.), Einw. von CO auf Wasserdampf und von H auf CO_2 bei Rotglut. Anwendung auf vulkan. Erscheinungen 425.
Muller (J. A.), Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 426.
Perkin jun. (W. H.) u. Simonsen (J. L.), Einw. von Tribrompropan auf Na-Malonester 426.
Stoecker (M.) und Krafft (F.), Oxydation von Diphenyldiselenid 426.
Pellini (G.), Isomorphismus zwischen Te und Se 427.
Kauffmann (H.), Konstitut. u. Körperfarbe von Nitrophenolen 428.
Schäfer (H.) u. Tollens (B.), B. von Basen aus Acetophenon, Formaldehyd und NH_4Cl 429.
Sani (G.), Einw. von Benzylamin auf α-Äthylcrotonat 430.
Leach (F. P.), Derivv. des Pinens 430.
Freund (M.), Darst. von Tetraphenylmethan 430.
Tiffeneau, Wanderungen der Phenylgruppen bei Halohydrinen und α-Glykolen 430.
Betti (M.), Rk. zwischen β-Naphtol, Formaldehyd und NH_2OH 431.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 5. 1. August.

Apparate.

J. Docters Van Leeuwen, *Ein verbesserter Extraktionsapparat.* Fig. 18 stellt eine Abänderung des von BERNTROP (Z. f. angew. Ch. 15. 121; C. 1902. I. 683) angegebenen App. zur raschen Extraktion gröfserer Mengen Fett dar. Angefertigt wird er in dieser veränderten Form von G. B. SALM, Amsterdam, Reguliersbreestraat 31. Die Hülse mit dem zu extrahierenden Material hängt man zuerst an dem dünnen Cu-Draht, der durch den Kühler hindurchgeführt ist, $^1/_2$ Stunde in die sd. Extraktionsfl. und extrahiert sie dann 1 Stunde in der abgebildeten Lage. Während dieser ganzen Zeit bleibt der Tubus *a* mit einem einfachen Kork oder Glasstöpsel verschlossen, den man erst durch die Vorrichtung *bcd* ersetzt, wenn man die Fl. abdestillieren will. Ohne dafs Dampf entweicht, fallen dann die Tropfen des kondensierten Dampfes von der Hülse in die trichterartige Erweiterung bei *c* u. gelangen von da leicht durch *b* nach *d*. (Chemisch Weekblad 3. 372—73. 9/6. [12/5.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Edgar Philip Perman, *Über eine neue Form der Absorptionsröhre.* Bei Bestimmung des Chlors, von Ammoniak etc. bestehen oft Schwierigkeiten wegen der Kondensation von Dampf oder der zu raschen Absorption des Gases, wodurch bisweilen ein Zurücksteigen von Absorptionsflüssigkeit erfolgt. Um dies zu verhindern, wendet Vf. den App., Fig. 19, an. *C* hat 1 Zoll Durchmesser, 3,5 Zoll Länge, *B* und *D* haben 1,25 Zoll Durchmesser; die Fl. soll das enge Rohr bei *E* gerade abschliefsen. *A* ist mit dem Gasentwickler, *F* mit einem mit Glasperlen gefüllten Rohr verbunden. Die Glas-

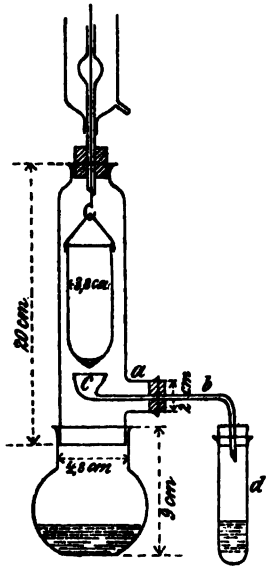


Fig. 18.

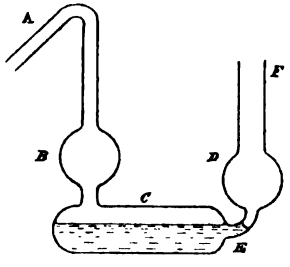


Fig. 19.

perlen sind mit der Absorptionsflüssigkeit angefeuchtet. (Chem. News **93**. 213. 11/5. Cardiff. Univ. Coll.) BLOCH.

A. Villiers, *Thermoregulator für periodischen Temperaturwechsel.* Dieser App. gestattet, die Temperatur eines Bades oder Schrankes automatisch oder periodisch derart zu ändern, daſs sie dauernd zwischen einem Maximal- und Minimalpunkt oscilliert. Erreicht wird dieser Effekt dadurch, daſs ein gewöhnliches, kugelförmiges Regulatorgefäſs mit einem Kapillarrohr vereinigt ist, das seinerseits in ein mehrfach gebogenes Rohr einmündet, in dem der Gaszufluſs durch die Bewegung des der Wärmewirkung unterworfenen Quecksilbers automatisch gehemmt u. wieder eingeleitet wird. Näheres ergeben die der Abhandlung beigefügten Zeichnungen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 177—80. [15/5.].) HÖNIGSBERGER.

A. Villiers, *Temperaturunterbrecher.* Der App. beruht auf demselben Prinzip wie der in dem vorhergehenden Ref. (vgl. dieses) beschriebene, nur mit dem einzigen Unterschiede, daſs man mit seiner Hilfe mehrere Brenner gleichzeitig und unabhängig voneinander bedienen kann. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 181. [15/5.].) HÖNIGSBERGER.

S. L. Penfield und **W. M. Bradley**, *Filterröhren zum Sammeln von Niederschlägen auf Asbest.* Die Vff. beschreiben Glasröhren, die einseitig ausgezogen sind und für analytische Zwecke als ALLIHNsche Röhrchen oder SOXLETHsche Filter bekannt sind. Sie empfehlen als Unterlage der Asbestschicht eine Pt-Platte mit central angeordnetem Stiel oder ein gröſseres Stück Quarz bedeckt mit Quarzstückchen von der Gröſse der Seesandkörnchen. Wenn man die Röhrchen mit den Ndd. erhitzen will, so steckt man sie mit dem ausgezogenen Teil durch ein Loch, das man in der Mitte des Bodens eines Porzellantiegels angebracht hat, und erhitzt mit einem Ringbrenner, eventuell unter Anwendung eines Drahtnetzes. Die in den Röhren gesammelten Ndd. lassen sich in der Weise extrahieren, daſs man das Röhrchen in ein ähnliches weiteres steckt, welches einseitig in einem Rückfluſskühler mündet u. an der anderen Seite mit einem Kochkolben verbunden ist. Die Brauchbarkeit der Röhrchen wird durch analytische Belege dargetan. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 453—56. Juni. [März.] New-Haven. Mineral. Lab. der Yale-Univ.) MEUSSER.

Ströhlein & Co., *Bürette mit selbsttätiger Einstellung.* Ein kugelförmiges Vorratsgefäſs von ca. 300 ccm Inhalt (vgl. Fig. 20) ist an dem oberen Teile der Bürette angebracht. Durch einen groſsen Glashahn mit sehr weiter Bohrung kann die Fl. aus dem Vorratsgefäſs in die Bürette eintreten, wobei die Luft in groſsen Blasen durch das Gefäſs nach oben entweichen kann. Eine enge, in ihrem oberen Teile seitlich geführte Bohrung des Stopfens vermittelt bei Abschluſs des Hahnes die Kommunikation der Bürette mit der Auſsenluft. Dadurch erzielt man die genaueste Einstellung des Nullpunktes und führt die Titration immer unter gleichen Verhältnissen aus. Die Einteilung ist von $^1/_2$ zu $^1/_2$ cm mit Zahlen versehen. (Chem.-Ztg. **30**. 561. 6/6. Düsseldorf.) BLOCH.

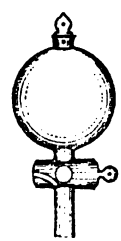


Fig. 20.

James Mc Connell Sanders, *Ein verbesserter Beckmannapparat für Molekelgewichtsbestimmungen.* Der angegebene App. (Fig. 21) vermeidet die Fehlerquellen, die aus der verschiedenen Unterkühlung, der Anwendung des „Impfstiftes" und von dem Eindringen von feuchter Luft durch den Rührer herrühren. Die Hauptneuerung besteht darin, daſs an den Boden des inneren Gefäſses ein fast kapillares

seitliches Rohr *A* angeschmolzen ist, das oben umgebogen und mit einem kleinen Gummiball *B* verbunden ist. Bei der Füllung des App. läßt sich die Höhe der in *A* stehenden Fl. nach Entfernung des Gummiballes leicht beliebig regeln, worauf der luftgefüllte Ball angesetzt wird. Dies innere Gefäß wird in das in der Figur nicht gezeichnete äußere Gefäß so eingesetzt, daß die Röhre *A* dessen Wand berührt. Bei der Best. friert die in *A* befindliche Fl., die der Kältequelle näher ist, zuerst, und durch Zusammendrücken des Balles können diese Kristalle zu beliebiger Zeit in das Hauptgefäß hineingedrückt werden. Der Rührer wird pneumatisch betrieben. Cylinder u. Kolben *C* bestehen aus Aluminium oder Glas. Der untere Teil *E* des aus Platindraht hergestellten Rührers ist platt geschlagen u. zu einer Spirale zusammengedreht. Die Feder, die das Gewicht des Rührers ausgleicht, ist aus gehärtetem Aluminium- oder Platiniridiumdraht gemacht. Die gewöhnliche seitliche Röhre des Beckmannapp. ist durch eine kleine vertikale Röhre *D* im Stopfen ersetzt, durch die die Substanz entweder durch kurze Öffnung des kleinen Stopfens oder mit Hilfe des Platindrahtes *G* in Form von Tabletten ganz ohne Öffnung des Stopfens eingebracht wird. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 165—67. 16/6.) POSNER.

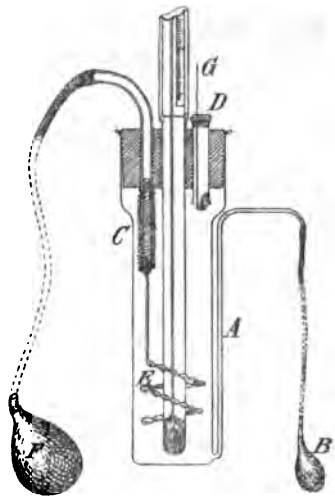


Fig. 21.

Iwan Schröder, *Zwei Demonstrationsapparate für Vorlesungen über physikalische Chemie.* Vf. beschreibt ein *Thermoskop* zur Demonstration der Wärmeeffekte bei Lösungsvorgängen, das eine Vereinfachung des LÖSERschen App. darstellt, und ein *Differentialgasthermometer* zur Demonstration der anormalen Ausdehnung der Gase, in denen eine Dissociaiton stattfindet. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 427—30. 15/6. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Berginstitutes d. Kais. Katharina II.) BLOCH.

F. Eckhardt, *Apparat zum Entkeimen von Malzproben und seine Verwendung für die Betriebskontrolle.* An Stelle des mühsamen und auch nicht ganz appetitlichen Entkeimens des Malzes mit der Hand hat Vf. für diesen Zweck einen App. konstruiert, welcher bei O. REINIG in München in 2 Größen für 150 und 250 g Malz ausgeführt wird. In der Figur 22 ist *C* ein domförmig in der Mitte nach oben gebogenes Drahtnetz von 9 Maschen pro qcm; das Pistill ist bei *d* mit einer Kappe aus Patentgummi versehen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 366—68. 15/6. München. Betriebslab. der Pschorrbrauerei.) DITTRICH.

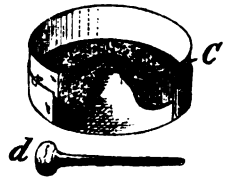


Fig. 22.

Karl Kurz, *Fadenablesung am Blattelektrometer.* Bei der Best. der Abklingung der Radioaktivität mittels Blattelektrometer u. Ablesemikroskop stört die unregelmäßige Gestalt des Blättchenrandes. Vf. schneidet aus dem Al-Blättchen, da, wo es beim Spreizen das Gesichtsfeld des Mikroskopes schneidet, ein Kreisstückchen heraus und klebt mit Siegellack einen ca. 7 mm langen u. 0,004 mm dicken Quarz-

faden auf. Dann kann man bei einem erschütterungsfreien Elektrometer beliebig genau ablesen. (Physikalische Ztschr. **7**. 375—76. 1/6. [24/4.] Gießen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henri Moissan, *Über die Darstellung reiner Gase.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 74—83. Mai. — C. **1903**. II. 755.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Fred Wallerant, *Der Isomorphismus und das Mitscherlichsche Gesetz.* Wenn MITSCHERLICH den Satz aussprach, daſs analoge Verbb. mindestens nahezu die gleichen kristallographischen Formen besäſsen, also isomorph seien, so verlangt diese Definition das Erfülltsein von drei Bedingungen, indem solche Körper chemisch analog sein, kristallographische Identität besitzen u. befähigt sein müssen, Mischkristalle zu bilden. Vf. weist nun an einer Reihe von Beispielen nach, daſs Körper sehr wohl zwei jener Bedingungen erfüllen können, der dritten aber nicht genügen. Daraus ergibt sich, daſs eine einwandsfreie Definition des Isomorphismus kaum gegeben werden kann. Wie immer man die Definition auch fassen möge, es werden sich stets Körper finden, die nicht hinein passen, der Isomorphismus ist der Ausdruck einer nahen chemischen und physikalischen Verwandtschaft, aber diese hat ihre Grade, spricht sich bald in dieser, bald in jener Richtung aus. Durch diese Einschränkung verliert MITSCHERLICHs Definition des Isomorphismus, erweitert um den Begriff des Isodimorphismus, nichts von ihrem Wert, sie muſs vielmehr erhalten bleiben, es muſs nur durch eingehendere Studien in jedem Falle festgestellt werden, in welchem Grade Körper, die zwei der eingangs erwähnten Bedingungen erfüllen, auch der dritten gerecht werden. Wie sehr notwendig diese Vertiefung der Unters. ist, erhellt daraus, daſs man einen Körper durch wiederholtes Kristallisieren zu reinigen sucht, unter der Voraussetzung, daſs er sich nicht mit anderen in der Lsg. befindlichen mischt, während das Studium des Isomorphismus (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 264—66. 447—49. 1045—46. 1268—70; **141**. 768 bis 770. 726—27; **142**. 100—1. 168—69. 217—19; Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 260 bis 281. 311—74; C. **1905**. I. 762. 1183. 1610; II. 71; **1906**. I. 265. 265. 728. 732. 900. 265. 1081) dartut, daſs Körper von abweichendster chemischer Beschaffenheit in dasselbe Kristallgebäude eingehen können. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 90—114. Mai.) HAZARD.

E. Briner, *Heterogene Gleichgewichte: Bildung von Phosphoniumchlorid, Ammoniumcarbamat und Ammoniumsulfhydrat.* Die Methode ist bereits in einer früheren Abhandlung (S. 196) mitgeteilt worden. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit der Theorie u. dem Massenwirkungsgesetz gut überein, desgleichen die aus dem Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichtes berechnete Wärmetönung mit der experimentell bestimmten. Im einzelnen ist hervorzuheben, daſs die Molekeln $CO_2(NH_3)_2$ einen merklichen Dampfdruck besitzen, und daſs der Tripelpunkt der Rk. $NH_3 + H_2S \rightleftharpoons NH_4HS$, d. h. der F. der letzteren Verb. im geschlossenen Gefäſs, 120° ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1416—18. [18/6.*].) SACKUR.

Gustav Buchböck, *Über die Hydratation der Ionen.* (*I. Mitteilung.*) Um die Frage nach der Existenz von Hydraten in wss. Lsgg. zu entscheiden, hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, die im Prinzip dem Verf. von NERNST, GARRARD u. OPPERMANN (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1900**. Heft 1; C. **1900**. II. 619) analog ist. *Salzsäure* wird in Ggw. von Nichtelektrolyten, und zwar von *Mannit* und in anderen

Verss. von *Resorcin* elektrolysiert und die Konzentrationsänderungen an der Anode und an der Kathode in Bezug auf diese Nichtelektrolyten durch sehr genaue Analysen bestimmt. Die Elektrolyse wird in einem sinnreichen Überführungsapp., der im Original eingehend beschrieben ist, vorgenommen; die Elektroden (Pt als Kathode, Ag als Anode) sind so gewählt und angebracht, daſs Wärmeströmungen vermieden werden. Die Best. des HCl in den Lgg. geschieht durch Titration mit Hilfe von Gewichtsbüretten, der *Mannit* wird durch Eindampfen zur Trockne bestimmt, nachdem HCl aus der Lsg. durch $AgCO_3$ entfernt wurde. *Resorcin* wird nach Zusatz von NaCl durch Ä. ausgeschüttelt, die letzten Spuren W. und Ä. durch Erhitzen im Xylolbad entfernt und der Rückstand gewogen.

Die Menge des W. nimmt während der Elektrolyse an der Kathode zu, an der Anode um den gleichen Betrag ab. Der H führt also mehr W. zur Kathode, als das Cl′ von dort wegführt. Aus diesen Konzentrationsänderungen des W. an den Elektroden und aus den gewanderten Mengen H· und Cl′ kann man berechnen, wieviel Moleküle W. mit einem Cl′ wandern, wenn man annimmt, daſs mit einem H· ein Molekül W. wandert.

Diese Anzahl, die relative Hydratation x, ergibt sich nach den Verss. abhängig von der Konzentration des Nichtelektrolyten; eine geringe Extrapolation der Kurve, die diese Abhängigkeit ausdrückt, zeigt, daſs bei unendlich kleinem Gehalt an Nichtelektrolyt x unabhängig von der Natur des Nichtelektrolyten wird, daſs also nicht etwa nur eine scheinbare Hydratation vorliegt. Für Salzsäure, die für 1 g H_2O 0,113 g HCl enthält, wird x 3,3, für eine Konzentration von 0,0406 g HCl 3,6; wenn man annimmt — und diese Annahme ergibt sich bei eingehender Diskussion als die plausibelste —, daſs das H-Ion ein Molekül W. bindet, so wandert also wahrscheinlich in unendlich verd. HCl-Lsg. das Cl-Ion mit 4 Molekülen W.

Daſs x von der Konzentration der HCl und auch von der des Nichtelektrolyten abhängig ist, läſst vielleicht auf die Anlagerung von undissociierten Elektrolytmolekülen, ferner von Bruchteilen des Nichtelektrolyten an die Ionen schlieſsen. Neben diesen Ionenkomplexen und den Ionenhydraten dürften nur sehr wenig elementare Ionen in den Lgg. anzunehmen sein. — Bei der gewöhnlichen Best. von Überführungszahlen werden die durch die Wanderung des W. mit den Ionen herbeigeführten Konzentrationsänderungen vernachlässigt, was wesentliche Fehler verursachen kann. Genaue Werte werden aus den obigen Verss. erhalten, wenn man die Überführungszahlen, die mit wachsender Konzentration c des Nichtelektrolyten abnehmen, auf c = 0 extrapoliert. (Z. f. physik. Ch. 55. 563—88. 8/6. 1906. [18/12.* 1905.] Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

O. Lehmann, *Dampf- und Lösungstension an krummen Flächen.* Nach W. THOMSON sind Dampf- und Lösungstension an konvexen, krummen Flächen gröſser als an ebenen. Also müſste Kondensations-, Kristallisations- u. Erstarrungspunkt einer Schmelze von der Tropfengröſse u. der Kristalltracht abhängen, was nie beobachtet ist. Vf. hat (Ann. der Physik [4] 17. 728; C. 1905. II. 873) angenommen, daſs die höhere Lösungstension durch die Elastizität kompensiert wird. Doch ist die Annahme unhaltbar. Die Oberflächenspannung solcher Tropfen ist überall dieselbe und von der Art der Aggregation der Moleküle unabhängig. Die Verss. führen zu dem Schlusse, daſs die flieſsenden Kristalle wirkliche Fll. sind ohne Verschiebungselastizität. Also steht der THOMSONsche Satz im Widerspruch mit dem experimentellen Befund. Jedes beliebig geformte Kristallfragment ist mit Lsg., Schmelze oder Dampf dauernd im Gleichgewicht. Löslichkeit, F. u. Sublimationstemperatur sind von der Richtung zu den Kristallachsen unabhängig. Wo das Gegenteil beobachtet ist, sind Temperaturschwankungen die Ursache. Nicht die Dampf- und Lösungs-

tension, sondern die Verdampfungs- u. Lösungswärme sind von der Krümmung der Grenzfläche abhängig, wie leicht verständlich ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 392—95. 1/6. [2/4.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Wilder D. Bancroft, *Die Van't Hoff-Raoultsche Formel.* VAN'T HOFF hat thermodynamisch für den *osmot. Druck P* die Gleichung $P \cdot V = R\,T\,\frac{N}{n}\,\log\frac{p_0}{p_1}$ abgeleitet. V ist das Vol. Lösungsmittel, in welchem ein Mol. des gelösten Stoffes gelöst ist. N u. n bedeuten die g-Molekeln von Lösungsmittel u. Gelöstem, p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und p_1 den der Lsg. Voraussetzung für diese Gleichung ist nur, daſs der Dampf den Gasgesetzen gehorcht und das Vol. der Lsg. klein gegen das des Dampfes ist. Nimmt man weiter an, daſs die Verdünnungswärme Null ist, so ist $P \cdot V = R\,T$ und demnach $\frac{n}{N} = \log\frac{p_0}{p_1}$, die VAN'T HOFF-RAOULTsche Gleichung.

Vf. gibt im Anschluſs an TREVOR (The Journ. of Physical Chem. **9**. 90; C. **1905**. I. 1207) eine Formel, welche es gestattet, Molekulargewichte aus osmotischen Messungen zu berechnen, falls die Verdünnungswärme bekannt ist, u. wendet sie zur Korrektion der abnormen Molekulargewichte an, die für *Na* im Hg-Amalgam, für H_2SO_4 in W., für *Resorcin* in A., für *Cuprichlorid* in W. und für *A.* in Bzl. erhalten wurden (RAMSAY, J. Chem. Soc. London **55**. 533; C. **89**. I. 665; DIETERICI, Ann. der Physik [3] **67**. 859. 1899; SPEYERS, Am. J. Science, SILLIMAN [4] **13**. 213; RÜDORFF, POGG. Ann. **116**. 70. 1862; J. W. WALKER, Trans. Roy. Soc. Canada **8**. III. 105). Während man in den eben erwähnten Fällen eine Annäherung an das theoretisch zu erwartende Mol.-Gew. erhält, ist das für die Gefrierpunktserniedrigungen von NaCl-Lsg. in W. nach KAHLENBERG (The Journ. of Physical Chem. **5**. 362; C. **1901**. II. 757) nicht der Fall; möglicherweise sind infolge von Hydratbildung die wahren Konzentrationen ganz andere wie die scheinbaren. Das VAN'T HOFF-RAOULTsche Gesetz gilt daher nur für unendlich verd. Lsgg. streng, doch scheint es möglich zu sein, mit Hilfe der Verdünnungswärmen eine exakte Theorie der konz. Lsgg. zu entwickeln. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 319—29. Mai 1906. [Dez. 1905.] Cornell Univ.) SACKUR.

Percy N. Evans, *Adsorption von gelösten Stoffen.* Unter Adsorption versteht der Vf. die Wrkg. von festen Stoffen auf Lsgg., die in einer Konzentrationsverminderung der Lsg. in der Nähe der festen Oberfläche besteht. Vorverss. hatten gezeigt, daſs $^1/_{20}$-n. Weinsäure und $^1/_{20}$-n. KOH je etwa 12% ihres Titers durch Berührung mit Filtrierpapier einbüſsen; der Gehalt einer 2,6%ig. Zuckerlsg. sinkt durch Holzkohle auf 1,9% u. s. f. Bei einer sorgfältigen Versuchsreihe wurden je 5 g Filtrierpapier mit 100 ccm verschieden starker HCl geschüttelt und titriert. In verd. Lsgg. ($<$0,1-n.) wurde stets die gleiche Menge HCl vom Papier festgehalten, und zwar etwa 0,7 mg pro Gramm. Dasselbe ergab sich für NaCl, in dem allerdings nur 0,15 mg pro Gramm Papier adsorbiert wurden. Die Zeit spielt für diese Werte, sobald das Schütteln länger als 5 Min. andauert, keine Rolle. Gröſsere Gehaltsverminderungen wurden mit $CuSO_4$ gefunden. Hier wie auch bei HCl ergab sich, daſs in den konzentriertesten Lsgg. keine Adsorption festgestellt werden konnte; mit steigender Verdünnung nimmt dieselbe zunächst zu und dann ab. Ebenso wie Papier verhält sich SiO_2; diese zeigt ihre maximale Adsorptionsfähigkeit in einer $^1/_{40}$-n. $CuSO_4$-Lsg., d. h. bei gröſserer Verdünnung als Papier. Ein Fall von negativer Adsorption wurde nicht gefunden! (The Journ. of Physical Chem. **10**. 290—98. April. [Jan.] Chem. Lab. of Pardue Univ. Lafayette. Indiana.) SACKUR.

H. Dember, *Über den lichtelektrischen Effekt und das Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, Helium und Wasserstoff.* Ordnet man die Metalle nach der photoelektrischen Empfindlichkeit gegen lange Wellen oder nach dem normalen Kathodengefälle, so erhält man die Spannungsreihe. Nach der Theorie von G. C. SCHMIDT muſs man an den Metallen in denjenigen Gasen den gröſsten Photoeffekt erwarten, in denen das kleinste Kathodengefälle gefunden wird; also in He gröſser als in H_2. — Die Entladungsröhren des Vfs. enthalten die flüssige Na-K-Legierung, das He wird aus Cleveït gewonnen. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Als Lichtquelle dient Glimmentladung im gleichen Gase.

Die lichtelektrische Empfindlichkeit der K-Na-Legierung ist bei den für die Kathodengefällemessungen in Frage kommenden Drucken in He gröſser als in H_2, auch wenn die ultravioletten Strahlen der Lichtquelle ausgeschlossen werden. Das Kathodengefälle an Pt in He ist 165 Volt, in Argon 163 Volt. K-Na hat in Argon 63 Volt, in He 78,5. Für höhere Spannungen ist die lichtelektrische Empfindlichkeit der K-Na-Legierung in Argon gröſser als im He. Der Parallelismus zwischen der Gröſse des lichtelektrischen Effektes und dem Kathodengefälle hat sich in den untersuchten Fällen bestätigt. (Ann. der Physik [4] **20**. 379—97. 1/6. 1906. [Aug. 1905.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fritz Fischer, *Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der Wasserstoffokklusion.* Vf. resümiert: Der Widerstand eines Palladiumdrahtes steigt mit der Okklusion der ersten Quantitäten Wasserstoff sofort u. steil an. Das Anwachsen läſst allmählich nach, um von einem Gehalt von ca. 30 Volumenteilen pro Volumen Pd an proportional der okkludierten Gasmenge zu wachsen. Wenn der Draht ca. 950 Volumenteile absorbiert hat, hält das Steigen des Widerstandes nicht mehr mit der Wasserstoffaufnahme Schritt, sondern bleibt zurück. In gesättigtem Zustand sind gegen 1000 Volumina okkludiert. Die Übersättigung an Wasserstoff ruft keine Widerstandsänderung hervor. Das überschüssige Gas wird auch ohne Widerstandsänderung wieder abgegeben. Maximal steigt der Widerstand des Drahtes auf das 1,69-fache. Zwischen 30 und 950 Volumen Wasserstoff ist: $\frac{W}{W_0} = 1{,}0292 + 0{,}000\,668$ Vol. Die Längenänderung eines Pd-Drahtes bei der Wasserstoffokklusion erfolgt bis zur Sättigungsgrenze direkt proportional der aufgenommenen Gasmenge, pro cm um 0,000 025 39 cm pro Volumen Wasserstoff. Die Übersättigung bewirkt eine relativ gröſsere Verlängerung. Bei der Entfernung des Wasserstoffs (durch Abdunstung oder Sauerstoffentw.) übertreffen die Verkürzungen die früheren Verlängerungen, doch ist der Widerstand der ursprüngliche. (Ann. der Physik [4] **20**. 503—26. 26/6. [24/4.] Gieſsen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Eine direkte Methode zur Bestimmung der Zahl der negativen Leitungselektronen.* Eine äuſserst dünne Metallschicht ist der eine Zweig einer geordneten WHEATSTONEschen Brückenanordnung, sie befindet sich in einem durch eine Influenzmaschine geladenen Kondensator und wird daher auf das entgegengesetzte Potential aufgeladen. Wird die Leitung nur durch bewegliche negative Teilchen effektuiert, so muſs der Widerstand bei positiver Ladung der äuſseren Belegungen abnehmen und umgekehrt. Das beobachtet der Vf. in der Tat mit dünnen Pt-Schichten auf Glimmer (mittlere Dicke 8×10^{-6} mm). Der Schicht wurden durch Influenz ca. 6000 elektrostatische Einheiten (ca. $0{,}9 \times 10^{13}$ Elektronen) zu- u. abgeführt. Aus diesen Zahlen u. den beobachteten Widerstandsänderungen (1—4‰ der gemessenen Widerstände) folgt, daſs im ccm Pt ca. 10^{22} Elektronen vorhanden sind, falls man

annimmt, daſs die Reibungswiderstände der Elektronen dieselben bleiben. Die Zahl 10^{22} ordnet sich den bisher gefundenen Werten sehr gut ein. Die einfache Methode läſst sich experimentell leicht verfeinern u. bietet Aussicht auf eine direkte Messung sehr wichtiger Daten. Die Anordnung empfiehlt sich als einfacher Vorlesungsvers. (Physikalische Ztschr. **7**. 373—75. 1/6. [13/5.] Göttingen. Physik. Inst. der Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

W. Kaufmann, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Konstitution des Elektrons.“* Vf. hat in seinen früheren Publikationen (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 949 und Ann. der Physik [4] **19**. 333; C. **1906**. I. 209 u. 1077) die Theorie von Cohn nicht berücksichtigt. Er präzisiert hier die Unterschiede zwischen den Auffassungen von Cohn, Lorentz und Einstein. (Ann. der Physik [4] **20**. 639—40. 26/6. [18/4.].) W. A. Roth-Greifswald.

Louis Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, *Über die Methoden zur Photographie der Absorptionsbänder der Blutfarbstoffe.* Die zur Verwendung kommenden photographischen Platten müssen so sensibisiliert werden, daſs sie auch die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums deutlich wiedergeben. Als Lichtquelle diente Magnesiumlicht, eine Zirkonlampe oder eine Nernstlampe, letztere zur Unters. des roten Lichts. Zu den Verss. wurde das Blut vom Menschen u. von verschiedenen Tieren, ferner Lsgg. von Oxyhämoglobin und seinen Umwandlungsprodukten und von Derivaten der Blutfarbstoffe benutzt. Eine Beschreibung der erhaltenen Absorptionsbänder ist in der Abhandlung nicht gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1514—16. [25/6.*].) Sackur.

P. Curie u. A. Laborde, *Über die Radioaktivität der Gase, die aus Thermalquellen stammen.* Die Vff. haben ihre Unterss. über die Radioaktivität von Thermalquellen fortgesetzt (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1150; C. **1904**. II. 7) das Gas, welches durch einstündiges Kochen aus dem W. ausgetrieben wurde, wird in einem Cylinderkondensator gesammelt und seine Aktivität nach der im Laboratorium der Vff. üblichen Methode bestimmt. Alte und neue Verss. werden tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1462—65. [25/6.*].) Sackur.

C. Chéneveau, *Über den Brechungsexponenten gelöster Stoffe in nichtwässerigen Lösungsmitteln.* Der Vf. hat früher gefunden (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1483; C. **1904**. II. 285), daſs die Differenz Δ zwischen dem Brechungsexponenten einer Elektrolytlsg. und dem Brechungsexponenten von W. der Konzentration der Lsg. proportional ist. Er findet dasselbe Gesetz für die folgenden nichtwässerigen Lsgg. bestätigt: für LiCl, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $MgCl_2$ in *Äthylalkohol*, LiCl in *Methylalkohol*, $ZnCl_2$ in *Äthyläther* und NH_4Cl in Glycerin. Der Proportionalitätsfaktor K differiert wenig von dem Werte, den man für denselben gelösten Stoff in wässeriger Lsg. erhält. Die Resultate werden leicht durch geringe Spuren von W. entstellt, doch lassen sich entsprechende Korrektionen anbringen, indem man bekannte Mengen von W. hinzusetzt. Trifft das Gesetz nicht zu, so hat eine chemische Umsetzung in den Lsg. stattgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1520—22. [25/6.*].) Sackur.

E. Gehrcke und O. von Baeyer, *Über die Anwendung der Interferenzpunkte an planparallelen Platten zur Analyse feinster Spektrallinien.* (cf. Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. **1905**. 1053; C. **1906**. I. 220.) Die Methode, die durch Plattenfehler vorgetäuschten „Geister“ von den wirklichen Trabanten zu unterscheiden, wird ausführlich an der Hand schematischer Figuren gezeigt. Die Resultate an Hg, Cd, Zn, Bi, Te, Ag und Pb werden mitgeteilt. Lummer und Gehrcke haben

ihrerzeit zu viel Trabanten angegeben. Wasserstoff, mit Ausnahme von H_α, und Helium, mit Ausnahme von D_3, zeigt keine Trabanten, ebensowenig Argon, Natrium und Zink. Kadmium, Quecksilber und Thallium zeigen Trabanten, zum Teil in sehr grofser Zahl. Also zeigen hauptsächlich Stoffe mit hohem Atomgewicht, deren Atome komplexer sind, das kompliziertere Verhalten. — Die Versuchsanordnung gibt nur sehr lichtschwache Bilder und bedingt stundenlange Exposition. (Ann. der Physik [4] **20**. 269—92. 1/6. [März.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Millochau, *Über die Photographie des infraroten Spektrums.* STEFÁNIK hat mit dem Auge das infrarote Spektrum bis zur Wellenlänge 1 μ beobachtet, unter Benutzung von Schirmen, die die anderer Strahlen möglichst absorbieren. Vf. überträgt diese Methode auf die Photographie; frühere Forscher haben nämlich beobachtet, dafs die infraroten Strahlen die photographische Wirkung auf einer vorher belichteten Platte aufheben. Zur Absorption der übrigen Strahlen dient eine alkoh. Lsg. von Chrysoidin, Malachitgrün u. Anilinviolett. Es empfiehlt sich, die lichtempfindliche Schicht möglichst dünn zu machen, dann erhält man mit verschiedenen Platten übereinstimmende Abbildungen des infraroten Spektrums. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1407—8. [18/6.*].) SACKUR.

H. Rubens, *Emissionsvermögen und Temperatur des Auerstrumpfes bei verschiedenem Cergehalt.* Die früheren Angaben des Vfs. (Physikalische Ztschr. **6**. 790; C. **1906**. I. 6) beziehen sich nur auf den DGA.-Strumpf und den C.-Brenner. Da das hohe Emissionsvermögen des heifsen Auerstrumpfes für blaues Licht durch den Ce-Gehalt bedingt ist, ist eine Unters. der stärker Ce-haltigen Strümpfe von Interesse. Erwärmt man die Strümpfe bei Tageslicht um wenige Hundert Grad, so färben sie sich um so dunkler schmutziggrün, je reicher sie an Ce_2O_3 sind. Das Emissionsvermögen ist stark von der Temperatur abhängig. Vf. untersucht das diffuse Reflexionsvermögen der kalten und heifsen Strümpfe in Rot und Blau. Für den reinen ThO_2-Strumpf ändert es sich im Roten nicht mit der Temperatur. Mit steigendem Ce_2O_3-Gehalt vermindert sich das Reflexionsvermögen des heifsen Glühstrumpfes im Roten. Viel stärker ist die Änderung im Blauen. Die wahren Temperaturen sinken mit steigendem Ce_2O_3-Gehalt sehr rasch (1560° für einen DGA.-Strumpf, 1500° für einen Strumpf mit 2% Ce_2O_3, 1450, bezw. 1400° für 3 und 5% Ce_2O_3). Bei Anwendung eines Zugglases steigt die Temperatur etwas. Man darf nicht schliefsen, dafs 0,8% Ce_2O_3, wie im DGA.-Strumpf, für alle Gewebedichten u. Fadendicken das Optimum darstellt. (Ann. der Physik [4] **20**. 593—600. 26/6. [4/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.* Das Endziel der Thermochemie ist die exakte Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönungen. Die von BERTHELOT ausgesprochene Beziehung, wonach die chemische Energie gleich der Wärmeentwicklung wäre, ist schon von HELMHOLTZ als falsch erwiesen worden. Eine Lsg. der angeführten Aufgabe, also eine Berechnung der chem. Affinität oder der maximalen Arbeit A aus der Wärmetönung U ist aus den bisherigen zwei Wärmesätzen ohne neue Annahme nicht möglich, da in den betreffenden Gleichungen immer unbekannte Integrationskonstanten auftreten müssen. Ist: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + Q$ das Schema einer Rk., so liefert die Kombination des 2. Wärmesatzes in der Form $Q = RT^2 \operatorname{dln} K/dT$ mit der Tatsache, dafs Q sich nur wenig mit T ändert, also dafs $Q = Q_0 + T\Sigma\nu\alpha + T^2\Sigma\nu\beta + \ldots$ gesetzt werden kann, für die Gleichgewichtskonstante der Rk. die Gleichung:

(1) $$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T + \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T + \ldots + J,$$

worin Q_0 die Wärmetönung beim absol. Nullpunkt, J die erwähnte unbekannte Integrationskonstante bedeutet.

I. Ermittlung der Integrationskonstante für gasförmige Systeme. Wenn nur feste Körper u. sehr konz. Lsgg. bei einer Rk. vorkommen, werden die Unterschiede zwischen A und U sehr klein. Man kann also als wahrscheinlichste neue Hypothese annehmen, daſs sich für solche Rkk. die Kurven der freien u. der gesamten Energie für $T = 0$ tangieren, daſs also $\lim dA/dT = \lim dQ/dT$ für $T = 0$ gilt. Nun kann man für den Fall der Verdampfung einer Substanz, also für das Gleichgewicht zwischen fester Phase u. Dampf die Sättigungskonzentration ξ ganz analog wie Gleichung (1) bestimmen aus:

(2) $$\ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha-\alpha_0}{R}\ln T + \frac{\beta-\beta_0}{R}T + \ldots + i,$$

worin λ_0 die Kondensationswärme für $T = 0$, i eine der betreffenden Substanz eigentümliche Integrationskonstante ist. Denkt man sich nun beim absol. Nullpunkt einen isothermen reversiblen Kreisprozeſs durchgeführt, so läſst sich aus der obigen Annahme ableiten, daſs $J = \Sigma\nu i$. Aus den Dampfdruckmessungen kann man i für jede Substanz bestimmen; es ist also die Aufgabe gelöst, J aus den physikalischen Eigenschaften der reagierenden Stoffe zu berechnen. Gleichzeitig ergeben sich aus der obigen Hypothese folgende Beziehungen: für $T = 0$ wird $dA/dT = dU/dT = 0$; A u. U verlaufen nächst dem absol. Nullpunkt symmetrisch. Ferner wird abgeleitet, daſs $\Sigma\nu\alpha_0 = 0$ sein muſs, d. h die Koppsche Regel über die Additivität der Molekularwärmen gilt beim absol. Nullpunkt streng.

II. Über die Berechnung von Dampfdruckkurven. Um die i-Werte zu berechnen, muſs ξ oder $p = \xi RT$ als Funktion der Temperatur bekannt sein. Für diese Funktion hat Van der Waals die Gleichung aufgestellt:

$$\log \pi/p = a(\tau/T-1),$$

worin π und τ kritischen Druck und Temperatur bezeichnen. Zeichnet man aber die Dampfdruckkurven für eine Reihe sehr verschiedener Substanzen mit $\tau/T-1$ als Abszissen, $\log \pi/p$ als Ordinaten, so erhält man nicht, wie die Formel verlangt, für alle dieselbe gerade Linie, sondern eine Anzahl annähernd geradliniger, aber stark divergierender Kurven. a ist also nicht konstant, sondern es ist umso gröſser, je höher das Mol.-Gew. der Substanz ist, und je mehr Atome im Molekül vorhanden sind. — Besser als die Van der Waalssche ist die empirische Formel:

(3) $$\log \pi/p = 1{,}75 \log \tau/T + \alpha'\left[(\tau/T-1) - \frac{1}{2{,}36}(1-T/\tau)\right],$$

aber auch diese erweist sich für eine groſse Extrapolation nicht genau genug. Wohl aber genügt die thermodynamisch abgeleitete Funktion:

(4) $$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3{,}5}{R}\ln T - \frac{E}{R}T + i + \ln R,$$

worin λ_0 u. die Konstante E sich leicht berechnen lassen, wenn zwei Werte von λ und ein Punkt der Dampfdruckkurve gegeben sind. — Aus dieser Gleichung läſst sich die Integrationskonstante der betreffenden Substanz i oder auf gewöhnliche Logarithmen bezogen, $C = \frac{i + \ln R}{2{,}302}$ berechnen. Auch für die Berechnung von

C aus den Dampfdruckkurven, wenn c_0 (die Mol.-Wärme der Fl.) bekannt ist, wird eine Formel abgeleitet. Für die Substanzen, für die λ und c_0 nicht genügend bekannt sind, ergibt sich mit grofser Annäherung $C = 1{,}1\,a$. Danach läfst sich für die Werte der „chemischen Konstanten“ C aus dem bisherigen ungenügenden Zahlenmaterial vorläufig folgende Tabelle aufstellen:

H_2	2,2	Cl_2	3,0	H_2S	3,0	H_2O	3,7	Alkohol	4,1
CH_4	2,5	J_2	4,0	SO_2	3,3	CCl_4	3,1	Äther	3,3
N_2	2,6	HCl	3,0	CO_2	3,2	$CHCl_3$	3,2	Aceton	3,7
O_2	2,8	NO ca.	3,7	CS_2	3,1	Benzol	3,1	Propylacetat	3,8
CO	3,6	N_2O	3,3	NH_3	3,3				

C ist für nichtassociierende Stoffe umso höher, je höher der Siedepunkt ist.

Aus den aufgestellten Dampfdruckformeln lassen sich schliefslich noch folgende Beziehungen ableiten: Der Vergleich von Gleichung (2) u. (3) lehrt, dafs, wenn C_p^0 die Mol.-Wärme des Gases, α_0 die des Kondensationsprod. für $T = 0$ sind, $C_p^0 - \alpha_0 = R \cdot 1{,}75 = 3{,}5$, demnach für n-atomige Substanzen $\alpha_0 = n \cdot 1{,}5$ zu setzen ist. Das stimmt damit überein, dafs nach BEHN (Ann. der Physik [4] **1**. 257; C. **1900**. I. 578) die Atomwärmen bei niederen Temperaturen stark abnehmen. — Die Verdampfungswärme ergibt sich nach (4) zu: $\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \ln \frac{p_1}{p_2}$ für die Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$. Berechnet man danach die Werte von λ' für den Siedepunkt T_0 für eine Reihe von Substanzen von sehr verschiedenem T_0, so zeigt sich, dafs der Wert von λ'/T nicht wie die TROUTONsche Regel fordert, konstant ist, sondern mit T_0 steigt u. annähernd $\lambda'/T_0 = 8{,}5 \log T_0$ ist. Die TROUTONsche Regel, wonach $\lambda'/T_0 = 20$—22 ist, gilt also nur, wenn man ein beschränktes Temperaturintervall betrachtet.

III. Berechnung des chemischen Gleichgewichts in homogenen, gasförmigen Systemen. Wenn man die Gleichgewichtskonstante statt auf Konzentrationen auf Partialdrucke bezieht, geht Gleichung (1) über in:

$$\log K' = -\frac{Q_0}{4{,}571\,T} + \Sigma\nu\ 1{,}75 \log T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571} T + \Sigma\nu C; \tag{5}$$

darin ist $\Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu\, Cp - \Sigma\nu\, 3{,}5}{2\,T_0}$ und $Q' = Q_0 + \Sigma\nu\, 3{,}5\,T + \Sigma\nu\beta$, wenn Q' die Wärmetönung der Rk. bei konstantem Druck ist. Nach diesen Formeln wird die *Dissociation von H_2O und von CO_2* bei hohen Temperaturen berechnet und in sehr guter Übereinstimmung mit den von NERNST u. v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. I. Heft; C. **1905**. II. 290 u. 314) bestimmten Zahlen gefunden. Auf die *B. von HCl* angewendet, ergibt die Formel für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette 1,168 Volt, während DOLEZALEK (Z. f. physik. Ch. **26**. 334; C. **98**. II. 327) 1,160 Volt gemessen hat. Als weitere Beispiele werden die B. von NH_3 und die B. von NO berechnet.

IV. Heterogene Systeme. Für eine einfache Dissociation eines festen Körpers in ein Gas u. eine feste Substanz geht Formel (5) in folgende Näherungsformel für den Dissociationsdruck über:

$$\log p = -Q'/4{,}571 \cdot T + 1{,}75 \log T + C. \tag{6}$$

Diese Formel auf die Dissociation von *Natriumphosphat*, *Calciumcarbonat* und die *Metallchlorid-Ammoniakverbb.* angewendet, ergibt gute Übereinstimmung mit der Beobachtung. Nach der FORCRANDschen Regel (Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 545;

C. 1903. I. 1016) soll Q/T für alle Gase ca. 33 sein, wenn T die Dissociationstemperatur bei Atmosphärendruck ist. Wie aus Formel (6) hervorgeht, ist auch diese Gesetzmäfsigkeit nur eine scheinbare, nur in kleinem Temperaturintervall und für Stoffe von normalem C-Wert gültige.

V. Best. der Stabilität chemischer Verbb. Über diese läfst sich aus den Formeln selbst in ihrer angenäherten Form leicht Klarheit gewinnen, besonders auch über die Stabilität der Kohlenstoffverbb., deren Thermochemie ja gut bekannt ist. Z. B. kann nach der Gleichung: $\log \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = -\frac{11610}{T} - 0{,}8$ nur bei sehr hohen Temperaturen neben H_2 von Atmosphärendruck 0,1% *Acetylen* beständig werden. In ähnlicher Weise lassen sich aus den Formeln die Gleichgewichte zwischen C, H und den Kohlenwasserstoffen berechnen.

VI. Sublimationsgleichgewicht. Hier gilt eine analoge Näherungsformel wie die im IV. Abschnitt aufgestellte, nur dafs statt Q' die Sublimationswärme λ_1 zu setzen ist.

VII. Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt. Wird die Formel (2) für die Dampfdruckkurve einer Fl. und für die eines festen Körpers angewendet, so ergibt sich für den Schnittpunkt beider Kurven für den F. $T_0 = \sigma/(c_0 - c_0')$, worin σ die Schmelzwärme beim F. bedeutet. Die Umwandlungstemperatur zweier verschiedener Modifikationen einer Substanz berechnet sich in analoger Weise aus $T_0^2 = Q_0/\beta$.

VIII. Die physikalischen Gemische. Das hier aufgestellte Wärmetheorem gilt auch für Gemische verschiedener Substanzen und erlaubt die allgemeine Lösung der Aufgabe, die Dampfdrucke eines Gemisches aus den Werten von C und λ_0 für die Bestandteile und aus der Mischungswärme zu berechnen.

Wegen des Mangels an Zahlenmaterial für die Dampfspannungen und spezifischen Wärmen ist eine völlig exakte Prüfung der gegebenen Formeln nicht möglich. Im wesentlichen sind die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Affinität nunmehr gegeben und die eingangs erwähnte Aufgabe gelöst. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1906. 1—40. [23/12. 1905].) BRILL.

Eugene C. Bingham, *Dampfdruck und chemische Zusammensetzung.* Aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände folgt: $\frac{p}{\pi} = f\left(\frac{T}{\tau}\right)$. p und T bedeuten Dampfdruck und Temperatur, π u. τ die entsprechenden kritischen Gröfsen. Die Funktion $f\left(\frac{T}{\tau}\right)$ ist für alle Stoffe die gleiche, u. zwar ist nach VAN DER WAALS $\log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$, wo a eine universelle für alle Stoffe gültige Konstante bedeutet. NERNST hat dagegen gefunden (s. vorsteh. Ref.), dafs zwar $\log \frac{\pi}{p}$ nahezu eine lineare Funktion von $\frac{\tau}{T}$ ist, dafs aber der Zahlenwert der Konstanten a von Stoff zu Stoff variiert. Er hat dafür die Gleichung:

$$\ln \frac{\pi}{p} = m \ln \frac{\tau}{T} + \alpha' \left[\left(\frac{\tau}{T} - 1\right) - \frac{1}{n}\left(1 - \frac{T}{\tau}\right)\right] \text{ bestätigt.}$$

m und n sind für alle Stoffe identisch und α' für jeden charakteristisch. Vf. hat diese Gleichung mit gutem Erfolge an einer grofsen Reihe organischer Stoffe geprüft und bei Benutzung dekadischer Logarithmen die Zahlenwerte $m = 1{,}75$ und $n = 2{,}36$ erhalten. Bedeutet M das Molekulargewicht eines Stoffes, so läfst

sich $M\alpha'$ als eine lineare Funktion der Atomzahlen darstellen. Für eine Molekel von der Formel $C_lH_mO_nN_o$ würde z. B.:

$$M\alpha' = 42l + 1{,}9m + 41n + 34{,}9o \text{ sein.}$$

Nur bei den stark associierten Molekeln zeigen sich grofse Differenzen zwischen den direkt gefundenen und den nach der letzten Formel berechneten Werten von $M\alpha'$. Bei den Elementen steigt α' mit wachsendem Atomgewicht, und bei Verbb. mit dem Molekulargewicht. Die zu den Rechnungen benutzten Zahlen sind den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen entnommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 717—23. Juni. [März.] Berlin.) SACKUR.

Eugene C. Bingham, *Die Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Siedepunkt.* Nach der TROUTONschen Regel ist für alle Stoffe, die nicht stark associiert sind, das Verhältnis von Verdampfungswärme zum Kp. eine Konstante. NERNST hat jedoch nachgewiesen (vgl. die vorhergeh. Reff.), dafs diese Regel für weite Temperaturbereiche nicht gilt, sondern durch die Gleichung: $\frac{\lambda'}{T_o} = 8{,}5 \log T_o$ zu ersetzen ist. T_o ist der Kp., λ' die molekulare Verdampfungswärme. Vf. hat diese Gleichung bei einer sehr grofsen Zahl von Stoffen, sowohl Elementen, wie Verbb., geprüft. Die Verdampfungswärme wurde nach der ebenfalls von NERNST gegebenen Gleichung: $\frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2}$ berechnet. T_1 und T_2 dürfen nur wenig voneinander differieren, π ist der kritische Druck. Die berechneten Werte für λ stimmen mit den beobachteten (der Literatur entnommenen) bis auf wenige Ausnahmen sehr gut überein. Man kann daher die Prüfung der TROUTONschen, bezw. NERNSTschen Regel auch auf Stoffe ausdehnen, deren Verdampfungswärme noch nicht experimentell bestimmt ist. Sieht man vom Wasserstoff ab, so gilt in einem grofsen Temperaturbereich die Gleichung: $\frac{\lambda'}{T_o} = 17 + 0{,}011\ T_o$. Zieht man den H mit hinein, so gilt die NERNSTsche Gleichung: $\frac{\lambda'}{T_o} = 8{,}5 \log T_o$, aber nicht so genau wie die erstere. Die associierten Stoffe geben eine höhere Verdampfungswärme als sie berechnet wird; die Differenz $\frac{\lambda'}{T_o} - 17 - 0{,}011\ T_o$ ist daher ein Mafs für die Association. Sie ist gleich für alle Alkohole, bei W. und den SS. jedoch höher. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 723—31. Juni. [März.] Berlin.) SACKUR.

Berthelot, *Über die Bildung endothermer Verbindungen bei hohen Temperaturen.* Man hat neuerdings auf Grund von thermodynamischen Formeln, deren Gültigkeit weit über das Temperaturgebiet ihrer experimentellen Bestätigung angenommen wurde, geschlossen, dafs sich endotherme Verbb., die bei gewöhnlicher Temperatur auf indirektem Wege erhalten werden, bei hohen Temperaturen von selbst bilden und mit steigender Temperatur immer stabiler werden, und trotzdem endotherm bleiben. Man hätte dann einen Widerspruch zu den seit 40 Jahren bewährten Grundsätzen der Thermochemie. Andererseits liegt die Möglichkeit vor, dafs die Reaktionswärme solcher Verbb. — es handelt sich hauptsächlich um *Wasserstoffsuperoxyd*, *Ozon* und zwei *Oxyde* des *Stickstoffs* — sich bei hohen Temperaturen umkehrt, und die B. unter Wärmeentw. vor sich geht.

Die direkte B. dieser Verbb. lediglich durch Temperaturerhöhung allein sei

übrigens niemals beobachtet worden; sie entstehen entweder als Nebenprodd. bei Verbrennungen, bei denen also grofse Mengen chemischer Energie frei werden, oder mit Hilfe elektrischer Energie. Es gebe noch keine exakte Beobachtung, die die Umkehrung chemischer Affinitäten durch Temperaturerhöhung allein beweisen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1451—58. [25/6.*].) SACKUR.

Paul Sabatier u. **Alphonse Mailhe**, *Über die Anwendung der Metalloxyde als oxydierende Katalysatoren.* Durch die Mitteilungen von MATIGNON u. TRANNOY (S. 202) veranlafst, berichten Vff. über die vorläufigen Ergebnisse ihrer in der gleichen Richtung unternommenen Verss. Leitet man die Dämpfe eines *Methan-KW-stoffes* zusammen mit O über eine Schicht von CuO und erhitzt letztere allmählich, so sieht man, wie unterhalb 200° der Anfang der Kupferoxydschicht ins Glühen gerät und, ohne dafs man weiter zu erhitzen braucht, im Glühen bleibt, solange die Zuleitung des KW-stoff-O-Gemisches anhält. Das CuO kann hierbei durch NiO, CoO etc. ersetzt werden. Die Rk. gelingt nicht nur mit dem Methan, sondern auch mit den verschiedenen fl. KW-stoffen, wie Pentan, Hexan u. Heptan. Der KW-stoff wird hierbei zum weitaus gröfsten Teile zu W. u. CO_2 verbrannt, u. nur ein geringer Teil desselben wird in den korrespondierenden Aldehyd u. die entsprechende S. verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1394—96. [18/6.*].) DÜSTERB.

André Job, *Oxydationen durch die Luft. Problem der Vergleichung von Geschwindigkeiten.* Im Anschlufs an seine frühere Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 45; C. **1903**. I. 433) u. die Mitteilungen von FOUARD (S. 87) zeigt Vf., weshalb es verfrüht sei, einen quantitativen Vergleich zwischen der Wirksamkeit der Salze der verschiedenen Metalle zu ziehen. — Bei den nach den bisher üblichen Verff. ausgeführten Bestst. von Reaktionsgeschwindigkeiten fehlt eine sehr wichtige Gröfse, nämlich die Konzentration des freien O in der Fl. Diese Konzentration hängt einerseits von der Art des Rührens, andererseits von der Aufnahmefähigkeit der Fl. für O ab. Um diese Ungenauigkeit zu vermeiden, ist es erforderlich, die Fl. mit gel. O gesättigt zu erhalten. Man erreicht dies in den meisten Fällen nur durch sehr heftiges Rühren, wodurch die Temperatur rasch erhöht wird, so dafs die Temperaturerhöhung wiederum durch Abkühlen des App. mit W. ausgeglichen werden mufs.

Nach Überwindung dieser Schwierigkeit ist noch eine weitere Ungenauigkeit zu vermeiden. Untersucht man nämlich eine unter dem Einflufs von Manganacetat hervorgerufene Oxydation, z. B. diejenige von Hydrochinon, so beobachtet man, dafs selbst in einer mit Luft gesättigten Fl. sich die Sauerstoffabsorption gleich von Beginn des Vers. an verlangsamt. Man mufs daher die Oxydationsgeschwindigkeit von Beginn der Rk. an bestimmen. — Die Bestst. der Oxydationsgeschwindigkeiten haben nur dann Wert, wenn gewisse Forderungen peinlich genau erfüllt werden. Derartige Forderungen sind: Sehr energisches Rühren der Fl. mit Luft in einem hermetisch verschlossenen App., absolut konstante Temperatur, plötzliches Auslösen der Oxydationsrk., aufserordentlich feine, graphische Aufzeichnungen der Drucke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1413—16. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

J. Lorenzen, *Zersetzbarkeit der Perhydrollösungen.* Es empfiehlt sich, Perhydrollsgg. in innen mit Paraffin überzogenen Flaschen oder unter geringem Zusatz von HCl und A. aufzubewahren, da sich das Perhydrol infolge der auf die Alkali-

nität des Glases zurückzuführenden erhöhten Oberflächenspannung explosionsartig zersetzt. (Pharm. Centr.-H. **47**. 478—79. 14/6.) BLOCH.

Armand Gautier, *Einwirkung von Wasserdampf auf die Sulfide bei Rotglut. — Bildung von gediegenen Metallen. — Anwendungen auf vulkanische Erscheinungen.* (Vgl. S. 425.) Einw. von Wasserdampf auf die Eisensulfide: Pyrite werden durch die Hitze zunächst in FeS verwandelt. Auf letzteres wirkt Wasserdampf bei eben eintretender Rotglut unter B. von Fe_3O_4, H, H_2S u. etwas S, letzterer durch Zers. des H_2S. Bei stärkerem Erhitzen verschwindet der S wieder unter gleichzeitiger B. von SO_2 u. teilweiser Regenerierung von FeS. Die Rk. verläuft also bei relativ niedriger Temperatur im Sinne der Gleichung:

$$3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2.$$

Einw. von Wasserdampf auf Metallsulfide, welche W. nicht zers.: Wasserdampf reagiert auf Galenit, PbS, bei lebhafter Rotglut unter B. von metallischem Blei u. freiem S neben einer geringen Menge von SO_2 u. etwas $PbSO_4$. Ein Teil des PbS sublimiert unzers. Die B. des metallischen Pb u. freien S ist nicht etwa auf eine Zers. des PbS in seine Komponenten zurückzuführen, sondern durch die beiden folgenden Rkk.:

$$3PbS + 2H_2O = 3Pb + 2H_2S + SO_2;\ 2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

zu erklären. Die geringe Menge von $PbSO_4$, welche sich im kältesten Teil der Röhre im sublimierten PbS vorfindet, verdankt ihre B. der Rk.: $PbS + 2SO_2 = PbSO_4 + S$. — Kupfersulfür, Cu_2S, geht unter dem Einfluſs von Wasserdampf bei heller Rotglut in metallisches Kupfer über, unter gleichzeitiger B. von SO_2 u. H:

$$Cu_2S + 2H_2O = Cu_2 + SO_2 + 2H_2.$$

Ag_2S dürfte sich gegen Wasserdampf genau wie Cu_2S verhalten.

Einw. von Wasserdampf auf H_2S: Leitet man mit Wasserdampf gesättigten H_2S durch eine auf helle Rotglut erhitzte Porzellanröhre, so erfolgt B. von SO_2, S u. H neben geringen Mengen von H_2SO_4 u. Thionverbb. Der S des H_2S geht wie derjenige des Cu_2S in der Hauptsache in SO_2 über. — Die Ggw. von SO_2 in den Gasen der Vulkane erklärt sich also auf einfache Weise durch die Verdrängung und Oxydation des S der Sulfide durch Wasserdampf bei Rotglut. Die Hypothese einer Mitwirkung von Luftsauerstoff ist also unnötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1465—70. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Untersuchungen über die direkte Synthese der Salpetersäure und der Nitrate aus den Elementen bei gewöhnlicher Temperatur.* Die Synthese der Salpetersäure aus den Elementen gelingt vollständig bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluſs der dunklen elektrischen Entladung; sie geht nach der Gleichung:

$$2N + 5O + H_2O = 2HNO_3$$

vor sich, auch wenn eines der Gase im Überschuſs vorhanden ist. Ein niederes Stickstoffoxyd oder Ammoniak werden nicht gebildet. Dieser Reaktionsmechanismus wird bewiesen durch die Übereinstimmung der folgenden 3 verschiedenen Analysenmethoden: 1. Genaue Messung des Volumens des verschwundenen O u. N. 2. Titration der wss. S. oder des zugesetzten Alkalis. 3. Messung des Volumens NO_2, das aus dem Nitrat wieder frei gemacht wurde. Die elektrische Entladung wurde durch einen Wechselstrominduktor erzeugt, der durch einen Strom von etwa 6 Amp. Stärke und 12 Volt Spannung gespeist wurde. Die Verss. wurden sowohl mit einem strömenden Gasgemisch, wie mit einem abgeschlossenen Volumen ausgeführt. Auch

bei einem Überschuſs von N erfolgt stets die quantitative B. von HNO_3; N ist also nicht im Stande, HNO_3 zu einem niederen Oxyde zu reduzieren. Dasselbe Ergebnis wurde bis zu Temperaturen von 80° erhalten, desgleichen bei sehr geringen O-Partialdrucken. Die Vereinigungsgeschwindigkeit nimmt im Verlaufe der Rk. ab, doch läſst sich ein allgemein gültiges Gesetz, z. B. wegen der Schwankungen der elektrischen Energie, nicht aufstellen. Der Einfluſs eines eingeschalteten elektrischen Kondensators ist sehr gering. Ein Überschuſs von N scheint gemäſs den allgemeinen Gesetzen der chemischen Dynamik die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen.

Nach früheren Bestst. beträgt die Wärmetönung der Rk.:

$$2N + 5O + nH_2O = 2HNO_3$$

28600 kal., die der Rk.: $2N + 5O + H_2O$ (Gas) $= 2HNO_3$ (Gas) 9400 kal. Da beide Rkk. exotherm sind, so spielt die elektrische Entladung nur die Rolle eines Katalysators, d. h. sie führte dem Vorgang keine Energie zu. Anders ist es mit der Wrkg. des Funkens auf die B. von Stickstoffdioxyd, die endotherm erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1367—79. [18/6.*].) SACKUR.

Henri Moissan, *Über die Schmelz- und Siedepunkte der Phosphor-, Silicium- und Borfluoride.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 84—90. Mai. — C. **1904**. I. 1192; **1905**. I. 9.) DÜSTERBEHN.

Alfred Stock, *Die Reaktion zwischen Phosphorpentasulfid und Ammoniak; über Thiophosphate u. Thiophosphorsäuren.* Mitbearbeitet von **B. Hoffmann**, **F. Müller**, **H. von Schönthan** u. **H. Küchler**. Die Vff. haben, ausgehend von den ungefärbten Thiophosphaten von STOCK u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 314; C. **1903**. I. 557), eine ganze Reihe von Derivaten dargestellt, welche nur zum Teil schon bekannt waren, wie aus der im Original gegebenen historischen Übersicht über die der Phosphorsäure analogen Verbb., welche an Stelle von O S enthalten, hervorgeht. — Bei der Rk. zwischen wasserfreiem NH_3 u. P_2S_5 entstehen zunächst N-haltige Thiophosphate. Wird bei niedriger Temperatur gasförmiges NH_3 über P_2S_5 geleitet, so bildet sich (wahrscheinlich) gelbes *Tetraammoniumdiimidopentathiopyrophosphat*, $P_2S_5 \cdot 6NH_3$ (I.), das auch entsteht, wenn man P_2S_5 in fl. NH_3 auflöst und das überschüssige NH_3 schnell verdampft. Bleibt die gelbe Lsg. von P_2S_5 in NH_3 längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich und geht in ein Gemenge zweier Ammoniumsalze über, von denen sich das eine, *Triammoniumimidotrithiophosphat* (II.), bei mehrtägigem Stehen der entfärbten Lsg. in Kristallen ausscheidet, während das andere, *Diammoniumnitrilodithiophosphat* (III.), beim Wegdampfen des NH_3 gewonnen wird. Die beiden NH_4-Salze sind wahrscheinlich das Prod. der Einw. eines weiteren Moleküls NH_3 auf die primär sich bildende gelbe Verb. I.

Das Triammoniumimidotrithiophosphat (II.) kann durch Natriumäthylat in das *Dinatriumsalz* der *Imidotrithio-o-phosphorsäure*, $(NH)P(SNa)_2SH$, übergeführt werden. Anscheinend wird, da auch mit überschüssigem Alkali nur die Dinatriumverb. entsteht, der saure Charakter der Thiophosphorsäure durch die Imidgruppe abgeschwächt; auch das Triammoniumsalz zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in NH_3 und saures Salz. — Bei sehr gemäſsigter Einw. von Wasser auf das Triammoniumimidotrithiophosphat (durch Schütteln mit Ä., dem 1% W. zugesetzt war), erhielten die Vff. *Triammoniumtrithio-o-phosphat*, $O:P(SNH_4)_3$; durch

Austritt der Imidgruppe ist nun der Säurecharakter wieder verstärkt, das Triammoniumsalz spaltet bei gewöhnlicher Temperatur kein NH_3 mehr ab. Das Salz kann bei längerer Berührung mit wasserhaltigem Ä. mit 1 Mol. H_2O kristallisieren; es kommt ihm dann vielleicht die Formel $(OH)_2 : P(SNH_4)_3$ zu; das W. wird leicht, im Exsikkator, wieder abgegeben. — Aus dem wasserfreien Salz läßt sich mit Natriumäthylat das Na-Salz $O : P(SNa)_2(SH)$, mit essigsaurer Bleilsg. das gelbe Bleisalz $(OPS_2)_2Pb_3$, mit $CdSO_4$-Lsg., Essigsäure und Na-Acetat das weiße Kadmiumsalz $P_2S_2O_2Cd_3 \cdot H_2O + {}^1/_2 CH_3CO_2H$, darstellen. Die beiden letzteren sind in W. unl. und im Gegensatz zu den sehr zersetzlichen Alkalisalzen beständig; sie entstehen auch, wenn man Pb-, bezw. Cd-Lsg. mit einer frisch bereiteten Lsg. des Triammoniumimidotrithiophosphats (II.) zusammenbringt. — Während die wss. Lsg. des Triammoniumtrithiophosphats, $O : PS(NH_4)_3$, kurze Zeit beständig ist, zers. sie sich bei längerem Stehen; es bildet sich zunächst das von KUBIERSCHKY (J. f. pr. Chem. **1885**. 93) dargestellte *Triammoniumdithio-o-phosphat*, $OP(SNH_4)_2 \cdot (ONH_4) \cdot 2H_2O$, das durch Fällen mit A. kristallisiert zu erhalten ist; seine wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ den sehr charakteristischen Nd. des *Tribariumdithio-o-phosphats*, der auch bei gelindem Erwärmen einer wss. Lsg. von Triammoniumtrithiophosphat und $BaCl_2$ entsteht; die Trithiophosphate der Erdalkalien sind wasserlöslich. — Erhitzt man Triammoniumtrithiophosphat im H_2S-Strom auf 175°, so entweicht Schwefelammonium, u. es hinterbleibt gelbes *Monoammoniumdithiometaphosphat*, $OPS(SNH_4)$; mit wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren lassen sich aus dem Triammoniumtrithiophosphat freie Thiosäuren gewinnen.

Aus Triammoniumimidotrithiophosphat, $NH : P(SNH_4)_3$ (II.), bilden sich im Exsikkator über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50°, bezw. 100° die beiden sauren Salze, $(NH)P(SNH_4)_2SH$ u. $(NH)P(SNH_4)(SH)_2$; das letzte Molekül NH_3 läßt sich durch Erhitzen im H_2S-Strom abspalten, man gelangt zur gelben, freien *Imidotrithio-o-phosphorsäure*, $NH : P(SH)_3$. Die S. ist sehr reaktionsfähig; sie entwickelt mit W. sofort lebhaft H_2S; die Zers. geht bis zum *Monoammoniummonothiophosphat*, das sich rein isolieren läßt:

$$(NH)P(SH)_3 + 3H_2O = OP(SNH_4)(OH)_2 + 2H_2S = OPO(ONH_4) + H_2S + 2H_2S.$$

Das Monoammoniummonothiophosphat spaltet beim Erhitzen H_2S ab zu *Ammoniummetaphosphat* u. geht mit fl. NH_3 in das *Triammoniummonothiophosphat*, $OP(SNH_4)(ONH_4)_2$, über; in diesem werden 2 Mol. NH_3 im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben. — Es sind also jetzt die Triammoniumsalze aller drei Thiophosphorsäuren, das Triammoniummono-, di- u. trithiophosphat bekannt.

Die *Imidotrithiophosphorsäure* bildet mit wasserfreier, fl. HCl ein weißes Chlorhydrat, $HCl(NH)P(SH)_3$; sie verliert bei höherer Temp. H_2S; es entstehen wahrscheinlich nacheinander mehrere einheitliche Prodd., die sich nur schwierig rein darstellen lassen. Die erste dieser Substanzen, die *Pyrosäure*, $NH : P\langle^{SH}_{SH}\rangle S \langle^{HS}_{HS}\rangle P : NH$, bildet sich in Form des gelben NH_4-Salzes wahrscheinlich zuerst beim Auflösen von P_2S_5 in fl. NH_3 (s. Formel I.); sie löst sich entsprechend auch in wasserfreiem NH_3 mit gelber Farbe, und diese Lsg. zeigt Eigenschaften der Verb. I. Erhitzt man Imidothiophosphorsäure im tiefen Vakuum bis gegen 300°, so entfärbt sie sich, verliert noch mehr H_2S und geht in *Thiophosphorsäurenitril* — empirische Zus. NPS — über. Dieses zeigt keine sauren Eigenschaften mehr, wird von W. in der Kälte nicht mehr zers. u. hat wahrscheinlich ein komplizierteres Molekül als die einfache Formel NPS anzeigt. Bei Rotglut entsteht aus ihm *Phosphorstickstoff*, P_3N_5, den man am sichersten gewinnt, wenn man NPS einige Stunden hindurch in NH_3-Gas auf 850° erwärmt. Bequem u. von theoretischer Zus. läßt er sich darstellen, wenn

man P_2S_5 bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem NH_3 behandelt und dann die Temperatur allmählich bis auf 850° steigert.

Die Darst. freier Thiophosphorsäure bereitete größere Schwierigkeiten. Triammoniumtrithiophosphat reagiert mit wasserfreier HCl u. HBr, mit beiden SS. in verschiedener Weise. Extrahiert man das Ammoniumsalz längere Zeit mit fl. HCl, so entsteht NH_4Cl u. ein gelbes Öl, dessen Hauptbestandteil zunächst wahrscheinlich *Thiopyrophosphorsäure*, $(SH)_2OP{\cdot}S{\cdot}PO(SH)_2$, ist. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln läßt sie sich isolieren; sie ist sehr unbeständig, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur H_2S, zers. sich in verwickelter Weise u. bildet mit NH_3 Thiophosphat zurück. Das Öl ist etwas Cl-haltig, weil sich neben freier Säure auch etwas Säurehalogenid bildet. HBr wirkt schneller u. leichter als HCl; auch hier entsteht ein gelbliches Öl, ein Gemisch von Thiosäure u. Säurebromiden; hier tritt die zweite Rk. in den Vordergrund, das Öl enthält hauptsächlich *Phosphorsulfobromid*, $PSBr_3$; es bildet sich wohl primär *Phosphoroxybromid*, $POBr_3$, in welchem dann mit fl. H_2S und einem wasserentziehenden Mittel — als welches hier Triammoniumtrithiophosphat selbst wirkt; in einem besonderen Vers. wurde P_2O_5 als solches angewandt — der O durch S ersetzt wird; der HBr-unl. Anteil besteht aus einem Gemisch von NH_4Br und Phosphorsäure. Wegen der Überführbarkeit des Ammoniumimidotrithiophosphats in $SPBr_3$, einen Körper von bekannter Molekulargröße, erscheint es gerechtfertigt, auch den zuerst aus NH_3 u. P_2S_5 entstehenden Salzen die einfachsten Formeln zu geben.

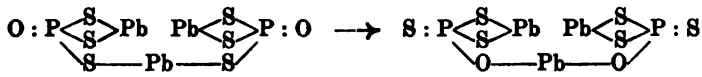
Das *Diammoniumnitrilodithiophosphat*, $N{\vdots}P(SNH_4)_2$ (III.), ist eine schmierige, nicht kristallisierende, farblose Substanz; sie geht, im Vakuum auf 100° erwärmt, in kristallinisches *Monoammoniumnitrilodithiophosphat*, $NP(SNH_4)SH$, über; aus seiner kalten wss. Lsg. fällt mit Barytlsg. das schwerlösliche *Bariumnitrilothiophosphat*, NPS_2Ba,H_2O, aus. — Die *Nitrilophosphate* sind beständig, sie können in alkal., wss. Lsg. gekocht werden, ohne daß der Nitrilstickstoff abgespalten wird. Wird aber die Lsg. angesäuert, so entweicht H_2S, N wird abgespalten, und die Lsg. enthält NH_4-Salz, aus dem nun durch Alkali NH_3 entwickelt werden kann. — Die Darst. der freien Nitrilothiosäure ist den Vff. nicht gelungen. Das NH_4-Salz gibt beim Erhitzen NH_3 u. H_2S ab u. scheint bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls in Thiophosphorsäurenitril, NPS, überzugehen; bei Rotglut hinterbleibt auch hier reiner Phosphorstickstoff.

Wie P_2S_5, aber in weniger einfacher Weise, reagieren auch andere Phosphorsulfide mit wasserfreiem NH_3. — Wird gelber *Phosphor* mit einer Lsg. von S in fl. Ammoniak im Verhältnis 2P : 5S einige Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht das Ammoniumsalz der Imidotrithiophosphorsäure. — Die B. von Thiophosphat erfolgt auch bei Einw. von fl. NH_3 auf P_2S_6 u. P_4S_3. — P_2S_5 löst sich in fl. NH_3 auf unter B. von Triammoniumimidotrithiophosphat und komplizierteren Verbb. — P_4S_3 gibt mit fl. NH_3 eine methylorangefarbene Lsg.

Experimenteller Teil. Ein großer Teil der experimentellen Daten ist schon im theoretischen Teil angegeben; ausführliche Schilderungen der Verss., Versuchsanordnungen und minder wichtige Einzelheiten, sowie Resultate, die nicht zu eindeutigen Schlüssen führen, sind aus dem Original zu ersehen. — Die Vff. beschreiben zuerst die *Darst. von reinem, kondensiertem, trockenem Ammoniak*, sowie die *von reinem Phosphorpentasulfid* (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2720; C. **1905**. II. 1408), besonders durch Zusammenschmelzen von rotem P u. überschüssigem S, einen *App. zum Umkristallisieren (von P_2S_5) unter Extraktion bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels (CS_2)*, (Löslichkeit des P_2S_5 in sd. CS_2 = 1 : 200); die empfindlichste Probe auf die Reinheit des P_2S_5 ist, daß es mit wasserfreiem NH_3 eine reingelbe Lsg. gibt, die sich nach einigen Tagen vollständig entfärbt; sind andere Phosphorsulfide zugegen, so bleiben die Lsgg. dauernd rötlich oder grünlich. — *Tetra-*

ammoniumdiimidopentathiopyrophosphat, $P_2S_5 \cdot 6NH_3$ (I.); hygroskopisch, l. in k. W. mit gelber Farbe, die Lsg. scheidet bald S ab u. riecht nach Schwefelammonium; in der frisch bereiteten Lsg. ist eine komplexe Thiophosphorsäure enthalten; gibt im tiefen Vakuum bei 270° den Körper NPS. — *Triammoniumimidotrithiophosphat*, $PS_3N_4H_{12}$ = $NH:P(SNH_4)_3$ (II.); durchsichtige, schiefwinklige, miteinander verwachsene Prismen, Krusten oder strahlenförmig angeordnete Nadeln oder zentimetergroße, schiefwinklige Tafeln: gibt beim Erhitzen im Vakuum 3 Atome N als NH_3, 2 Atome S als H_2S ab, u. es hinterbleibt NPS. Hygroskopisch, verliert in trockener Luft NH_3 u. verwittert, hält sich in gut verschlossenen Gefäßen lange unverändert; etwas l. in fl. NH_3, in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel unverändert löslich; die wss. Lsg. reagiert alkal.; gibt mit Natriumammonium Phosphorwasserstoff und Natriumsulfid. — *Diammoniumimidotrithio-o-phosphorsäure*. $(NH)P(SNH_4)_2SH$; weißes Pulver. — *Dinatriumimidotrithio-o-phosphat*, $NH:P(SNa)_2 \cdot SH$; sll. in W., zerfällt dabei rasch in Dithiophosphat und H_2S; l. in A. und Methylalkohol, fast unl. in A. + Ä.

Triammoniumtrithio-o-phosphat, $PS_3N_3H_{12}O$ = $OP(SNH_4)_3$, gibt mit $ZnSO_4$ und $MnCl_2$ weiße, voluminöse Fällungen, mit $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ gelbe oder rötliche Thiophosphate, die beim Kochen in Sulfid übergehen; mit $Cr_2(SO_4)_3$ und $CuSO_4$ grünliche, schleimige Fällungen, mit eiskalter, ammoniakal. Ag-Lsg. einen rostbraunen Nd., der sich bald schwärzt. — Die hydratisierte Verb. $(OH)_3P(SNH_4)_3$ entsteht auch, wenn man Triammoniumimidotrithiophosphat (II.) in W. löst u. sofort mit A. fällt. Das zeigt entgegen KUBIERSCHKY (J. f. pr. Chem. [2] **31**. 93; C. **85**. 242), daß Trithiophosphate in wss. Lsg. doch einige Zeit beständig sind. — *Dinatriumtrithio-o-phosphat*, PS_3OHNa_2 = $O:P(SNa)_2SH$; ll. in W. und Methylalkohol; zers. sich beim Erhitzen unter B. von H_2S. — *Triplumbotrithio-o-phosphat*, $P_2S_6O_2Pb_3$, entsteht auch aus Ammoniumimidothiophosphat in wss. Lsg. und Bleiacetat; die Fällung ist stets anfänglich weiß und geht dann in Gelb über, vielleicht infolge der Umlagerung:



das Salz färbt sich bei 300—400° dunkel und schmilzt bei Rotglut, ohne sich zu zers.; l. in HCl und HNO_3, die Lsg. läßt bald PbS fallen. — *Trikadmiumtrithio-o-phosphat*, $P_2S_6O_2Cd_3 \cdot H_2O + {}^1/_2CH_3CO_2H$; weißes, lockeres Pulver, gibt beim Erhitzen W. und Essigsäure, später etwas S ab; färbt sich beim Erwärmen mit W. infolge B. von CdS gelb. — *Triammoniumdithio-o-phosphat*, $PS_2O_2N_3H_{12} \cdot 2H_2O$ = $O:P(SNH_4)_2(ONH_4) \cdot 2H_2O$; entsteht durch Zers. von Triammoniumtrithiophosphat oder Triammoniumimidotrithiophosphat mit W. bei gewöhnlicher Temperatur. — *Bariumdithiophosphat*, $P_2S_4O_4Ba_3 \cdot 6H_2O$, entsteht auch aus Triammoniumimidotrithiophosphat u. $BaCl_2$; seidenglänzender Nd. — *Monoammoniumdithiometaphosphat*, PS_3ONH_4 = $O:P{<}^{SNH_4}_{S}$ oder $S:P{<}^{ONH_4}_{S}$; ist in der Kälte hell-, in der Wärme dunkelgelb; wird durch W. unter H_2S-Entw. heftig zers. — *Imidotrithio-o-phosphorsäure*, PS_3NH_4 = $NH:P(SH)_3$, wäre auch als *Thiophosphimsäure* zu bezeichnen; ist in der Kälte lichtgelb, wird beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen wieder blasser. $D^{16,5}$. 1,78; l. in W. unter schwacher Erwärmung u. Zers. zu Monoammoniummonothiophosphat; bildet mit fl. NH_3 das Triammoniumsalz zurück. — Ihr HCl-Salz, $HCl \cdot (NH)P(SH)_3$, gibt bei 125° HCl ab, es reagiert mit W. lebhaft unter Abscheidung von S u. Entw. von H_2S; färbt sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit gelblich. — *Phosphorstickstoff*, *Thiophosphorsäurenitril*, NPS; zu seiner Darst. aus Triammoniumimidotrithiophosphat wendeten die Vff. ein im Original beschrie-

benes *Petroleumdampfbad* an; er ist weiſs, beständig, wird von kochendem W. langsam, leichter von sd. verd. HCl angegriffen; zers. sich mit W. bei 140° nach der Gleichung $NPS + 4H_2O = H_3PO_4 + H_2S + NH_3$; rote, rauch. HNO_3 greift ihn erst beim Erwärmen an.

Thiopyrophosphorsäure (?), $P_2O_3S_3H_4 = (SH)_2OP{\cdot}S{\cdot}PO(SH)_2$; F. bei etwa —55°; reagiert heftig mit W. unter Abscheidung von S; l. in CS_2; gibt bei Selbstzers. oder beim Erwärmen mit CS_2, der mit HCl gesättigt ist, auf 80—100° P_2S_5. — *Diammoniumnitrilodithiophosphat*, $PS_2N_3H_8 = N : P(SNH_4)_2$; sll. in W., zers. sich beim Erhitzen im Glührohr unter bedeutender Volumenvergröſserung u. hinterläſst ein sehr leichtes Pulver. — *Monoammoniumnitrilodithiophosphat*, $N : P{<}^{SNH_4}_{SH}$, farblos; bildet mit gasförmigem NH_3 quantitativ Diammoniumsalz zurück. — *Plumbonitrilodithiophosphat*, NPS_2Pb; aus Lsgg. des Ammoniumsalzes und Bleisalzen; aus Lsgg. von PbJ_2 u. Ammoniumnitrilodithiophosphat in wasserfreiem NH_3; hellgelbe Fällung; die Färbung wird bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 100° intensiv gelb; scheint l. in fl. NH_3 zu sein, die Lsg. zers. sich aber schnell unter B. von PbS. — *Bariumnitrilodithiophosphat*, $N : P{<}^{S}_{S}{>}Ba{\cdot}H_2O$; spaltet beim Erhitzen auf 160° W. ab u. zers. sich fast gleichzeitig unter Gelbfärbung u. Entw. von Schwefelammonium; l. in W. beim Erwärmen, dann scheiden sich plötzlich S und Bariumphosphat ab, u. H_2S-Geruch tritt auf; die wss. Lsg. zerfällt auch in der Kälte bei längerer Aufbewahrung; fällt man die Lsg. mit A., so scheidet sich Bariumdithiophosphat aus. — *Natriumnitrilodithiophosphat*, PS_2NNa_2; entsteht bisweilen in Form kristallwasserhaltiger Nadeln, wenn man eine gewogene Menge Ammoniumsalz in der berechneten Menge reiner NaOH (aus Metall und H_2O) löst und die Lsg. eintrocknet; schmilzt schon im Kristallwasser, erstarrt bei 0° wieder; entsteht auch aus der Ba-Verb. und Na_2SO_4; die wss. Lsg. reagiert alkal. — Ein Vers., die Lsg. von *Silberoxyd* in schwachem NH_3 durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu beschleunigen, hatte heftige Explosionen zur Folge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1967 bis 2008. 16/6. [11/5.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

P. Chrétien, *Über die Reduktion des Antimonselenids.* (Vgl. S. 205.) PÉLABON hat bei Antimonselenlsgg. von 11—39% Se-Gehalt kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 207; C. **1906**. I. 638) 2 nahezu konstante FF., 566 u. 518°, gefunden, ohne jemals 2 Phasen zu beobachten. Diese mit den Beobachtungen des Vfs. in Widerspruch stehende Angabe PÉLABONs ist auf folgenden Umstand zurückzuführen. Geht man von der Verb. Sb_4Se_3 aus und setzt zu dieser Sb hinzu, so beobachtet man tatsächlich 2 FF., doch besitzen diese beiden Temperaturen einen ungleichen und wechselnden Wert. Wie aus der Analyse hervorgeht, sind hier 2 Lsgg. von sehr verschiedener Konzentration entstanden, verursacht durch eine mangelhafte Mischung. So fand Vf. bei einem Vers. mit den FF. 523 u. 560° in der Mitte einen Se-Gehalt von 32,12%, aufsen einen solchen von 12,69%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1412—13. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

O. Manville, *Zustandsänderungen des amorphen Kohlenstoffs unter dem Einfluſs einer plötzlichen Temperaturänderung.* (Forts. von S. 90.) Erhitzt man amorphen Kohlenstoff, welcher sich bei 87° mit O zu CO_2 verbindet, im Vakuum auf 450° u. kühlt ihn plötzlich wieder ab, so geht die Bildungstemperatur der CO_2 auf 50° herunter. Diese Temperatur ändert sich nicht merklich, wenn man den Kohlenstoff nunmehr 7—8 mal Temperaturschwankungen von 15—350° unterwirft. Dagegen hört diese Unveränderlichkeit des Zustandes auf, wenn der Kohlenstoff von neuem auf 450° erhitzt und darauf langsam abgekühlt wird. Kohlenstoff, welcher bereits

durch Erhitzen u. langsames Wiederabkühlen eine Zustandsänderung erfahren hat, verhält sich geradeso.

Erhitzt man amorphen Kohlenstoff, der bereits einen Grenzzustand erreicht hat u. CO_2 bei 245° bildet, im Vakuum auf 450° u. kühlt ihn plötzlich wieder ab, so fällt die Bildungstemperatur der CO_2 auf 115°. Hieran anschließende Temperaturschwankungen von 15—350° ändern diesen Wert anfangs nicht und erhöhen ihn dann langsam auf den Grenzwert 154°. Erhitzt man den Kohlenstoff jetzt auf 450° und kühlt ihn **langsam** wieder ab, so geht er von neuem in den veränderlichen Zustand über. — Diese Beobachtungen werden vom Vf. verallgemeinert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1523—25. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Boudouard, *Über die Silicone.* Silicone sind Prodd. der Einw. von HCl auf gewisse Metallsilicide und besitzen die Eigenschaft, durch W. langsam unter Entw. von H zers. zu werden. Behandelt man eine Schmelze mit HCl, so hinterbleibt ein schwärzlich grauer Rückstand, welcher eine gewisse Menge von Silicon enthält. Vf. hat die verschiedenen Silicone studiert, welche er dadurch erhielt, daß er Siliciumstahle so lange mit h. HCl behandelte, bis alles Fe gel. war, den Rückstand rasch mit k. W. auswusch, zwischen Fließpapier abpreßte u. im Vakuum über H_2SO_4 trocknete. Erhalten wurden auf diese Weise amorphe, weiße bis dunkelgraue Pulver, die stets W. zurückhielten, welches sie auch bei 150° nicht vollständig verloren. Aus den Analysenresultaten, die hier nicht wiedergegeben werden können, zieht Vf. folgende Schlüsse: Die Silicone sind ternäre, H enthaltende Verbb. welche den von FRIEDEL u. LADENBURG studierten Verbb. sehr nahe stehen. Die vom Vf. dargestellten Silicone können als Gemische von Siliciumeisensäureanhydrid u. Siliciooxalsäurehydrat von wechselndem Verhältnis betrachtet werden. Die Darst. völlig einheitlicher Verbb. gelingt wegen der schweren Aufschließung der Silicide u. der dadurch unvermeidlichen langen Einw. von HCl u. W. auf die Silicone nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1528—30. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Coehn, *Über elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium* (*Erste Mitteilung*). Wie Vf. (Z. f. physik. Ch. **38**. 609; C. **1901**. II. 1194) gezeigt hat, tritt NH_4 im Ammoniumamalgam in metallischer Form auf. Bei einem plötzlichen Zerfall des NH_4 in NH_3 u. H, also eines ausgesprochenen Metalls in Nichtmetalle, war zu vermuten, daß Elektronen in die Umgebung treten und radioaktive Erscheinungen hervorrufen würden. Eine Lsg. von NH_4Br wurde mit Hg als Kathode mit einem Strom von 0,007 Ampère 4 Minuten lang elektrolysiert, dann wurde die Ammoniumamalgam-Elektrode aus der Lsg. herausgehoben, u. zwar so, daß das eine Ende der Elektrode mit der Nadel eines DOLEZALEKschen Quadrantelektrometers in leitende Verb. gebracht wurde, während das Ammoniumamalgam selbst aber durch eine 3 cm lange Luftstrecke von einer Metallplatte entfernt blieb, die an dem einen Pol einer geerdeten Hochspannungsbatterie von 200 Volt lag. Das Gehäuse des Elektrometers war geerdet, so daß also die Leitung der Hochspannung zur Nadel nur durch die Luftstrecke zwischen Ammoniumamalgam u. Metallplatte unterbrochen war. Wenige Sekunden, nachdem die Amalgamelektrode in diese Stellung gebracht worden war, stieg nun der Ausschlag des Elektrometers sehr stark und trat binnen 2 Minuten ganz aus der Skala heraus. Wie eingehend gezeigt wird, rührt dieser starke Effekt nicht von verspritzenden Bläschen und auch nicht von NH_3-Dämpfen her. Kaliumamalgam zeigt die Erscheinung nicht. Entsprechend der früher gefundenen Tatsache, daß die Zers. in NH_3 u. H bei niederer Temperatur geringer wird, tritt der Effekt bei höherer Temperatur rascher ein. Eine Menge von 0,00004 g NH_4 zeigt noch deutlichen Effekt. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 100—5. Juni. [3/2.*] Göttingen, Inst. f. physik. Chem.) BRILL.

A. Coehn, *Über elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium* (*Zweite Mitteilung*). Die Verss. werden mit einer ähnlichen Versuchsanordnung (s. vorst. Ref.) wiederholt, nur wird die Empfindlichkeit des Elektrometers durch Änderung der angelegten Spannung variiert. Es zeigt sich eine negative Selbstaufladung des Ammoniumamalgams von ca. 7 Volt bei einer Quecksilberoberfläche von ca. 0,3 qcm. Beträgt die Oberfläche 4 qcm, so steigt die Aufladung bis auf 18,5 Volt. Es werden also positiv geladene Teilchen von dem zerfallenden Ammonium ausgesandt. Diese Aussendung wird durch positives Laden des Ammoniumamalgams befördert, durch negative Ladung gehemmt. Ganz einwandfrei läfst sich die Entstehung freier Ladungen beim Zerfall des NH_4 zeigen, wenn man das Elektrometer in idiostatischer Schaltung also ganz ohne jede Elektrizitätsquelle verwendet. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 106—9. Juni. [3/3.*] Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.) BRILL.

E. Rengade, *Einwirkung von Sauerstoff auf Rubidiumammonium*. Wird in die Lsg. von Rubidium in überschüssigem fl. NH_3 Sauerstoff eingeleitet, so entfärbt sich zunächst die blaue Fl. unter Abscheidung eines sehr voluminösen, blafs rosafarbenen Nd. von der Zus. Rb_2O_2. Dieses *Rubidiumdioxyd* absorbiert sodann weiter O und geht allmählich in kanariengelbes, weniger voluminöses *Rubidiumperoxyd*, Rb_2O_4, über. Die B. eines zwischen dem Dioxyd u. Peroxyd liegenden Oxyds Rb_2O_3, welche sich beim K u. Cs durch das Auftreten einer dunkleren Färbung der ammoniakalischen Fl. zu erkennen gibt, war hier nicht zu bemerken. — Die Oxydation des Rubidiumammoniums hat sehr rasch zu erfolgen, andernfalls erhält man wie beim K u. Cs ein mit Rubidiumamid gemischtes Dioxyd, welches beim Erhitzen explodiert:

$$2RbNH_2 + Rb_2O_2 = 2RbOH + 2RbNH_2,$$
$$RbNH_2 + Rb_2O_2 = 2RbOH + Rb + N.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1533—34. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Kathodische Phosphoreszenz des mit Kalk verdünnten Europiums. Untersuchung des ternären Phosphoreszenzsystems: Kalk-Gadoliniumerde-Europiumerde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 205; C. **1906**. I. 641.) Verdünnt man Europiumerde entweder mit Gadoliniumerde oder mit Kalk, bezw. Tonerde und variiert in diesen binären Phosphoreszenzsystemen progressiv die Europiummenge, so beobachtet man 2 aufeinander folgende Phosphoreszenzoptima für 2 verschiedene Bandengruppen, welche beide dem Eu zukommen. Diese Erscheinung bezeichnet Vf. mit „Verdünnungserscheinung". Als Vf. nunmehr auch die Phosphoreszenz der mit Kalk verd. Fraktionen der europiumhaltigen Erden untersuchte, konstantierte er bei denjenigen Fraktionen, welche gleichzeitig Gadolinium- und Europiumerde enthielten, eine neue Erscheinung. Diese besteht insbesondere darin, dafs in dem Mafse, wie das Eu abnimmt, Banden auftreten, an Intensität zu- u. wieder abnehmen, welche in dem Phosphoreszenzspektrum des reinen Eu nicht enthalten sind. Man ist im Irrtum, wenn man ein solches Spektrum einem neuen Element zuschreibt. Wenn in dem System: Kalk-Gadoliniumerde-Europiumerde die Gadoliniummenge 1% erreicht, so zieht das Eu das Gd dem Kalk als Verdünnungsmittel vor, obgleich der Kalk nahezu die Gesamtheit der phosphoreszierenden M. ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1518—20. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Malfitano, *Über den osmotischen Druck im kolloidalen Ferrichlorid*. DUCLAUX hatte den kolloidalen Lsgg. einen osmotischen Druck zugeschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1544; C. **1905**. II. 594). Das Ausdehnungsbestreben der Kolloid-

teilchen ist jedoch von einer ganz anderen Natur als das der gewöhnlichen Lsgg. Bei konz. Lsgg. von Eisenchlorid, die durch eine halbdurchlässige Membran von der Aufsenlsg. getrennt sind, ist es zwar merklich, scheint aber nicht durch die Eigenbewegung der kolloidal gel. Teilchen — also nicht wie bei den Gasmolekeln der Druck — herzuführen; denn eine kolloidale Eisenchloridlsg. besitzt keine merkliche Diffusionsgeschwindigkeit. Ferner ist dieser scheinbar osmotische Druck beschränkt, er hängt von dem Gehalt des Kolloids an Elektrolyt ab und ist schon für mäfsig verd. Lsgg. gleich Null. Wahrscheinlich bestehen zwischen den einzelnen Kolloidteilchen Anziehungs- und Abstofsungskräfte, bedingt durch ihren Gehalt an $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen, an denen sie angelagert sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1418—21. [18/6.*].) SACKUR.

O. Angelucci, *Quantitative Abscheidung des Radiothoriums aus dem Schlamm von Échaillon und Salins Moutier.* (cf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 328. 349; C. **1906**. I. 1600. 1776.) Es steht noch nicht fest, ob das Radiothor zur Ammoniakgruppe gehört. Es ist fast wahrscheinlicher, dafs es zur Ammoniumcarbonatgruppe zu rechnen ist. Da Vf. nur 200 g Schlamm zur Verfügung hat, kann er die bei der Aufarbeitung des Thorianits benutzte Methode nicht anwenden. Fällt man die beim Behandeln des Schlammes mit HCl erhaltene Lsg. mit Ammoniak, so bleibt eine erhebliche Menge Radioaktivität in der Lsg. Fällt man aus der salzsauren Lsg. das Ca als $CaSO_4$, so wird fast alle aktive Substanz mitgerissen und ist mit W. auszuwaschen. Besser entfernt man das $FeCl_3$ mit A., der nicht die Spur radioaktiver Substanz löst, so dafs auf diese Weise Fe u. Radiothor getrennt werden können. Nach dem Behandeln des Gipses mit verd. HCl wird das Radiothor mit Ammoniak gefällt.

Beim Behandeln des Schlammes mit konz. HCl findet sich etwas Ra beim Unl. Vf. will versuchen, seine Methode zur Extraktion des Radiothors aus dem Th zu verwenden. $CaSO_4$ ist in Lsg. von Thoriumnitrat oder -chlorid l. unter B. von Doppelsalzen, ebenso $BaSO_4$ und $SrSO_4$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 497—500. 6/5. Rom. Chem.-Pharmaz. Inst. a. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. v. Lerch, *Trennung des Radiums C vom Radium B.* Vf. diskutiert die Formel für den zeitlichen Verlauf der Radioaktivität von Ra *C*, das aus dem inaktiven Ra *B* entsteht. *B* hat die gröfsere Halbierungskonstante, entgegen den bisherigen Annahmen. Vf. induziert Pt-Bleche mit einer wss. Lsg. von 0,1 g „40000 Radium“ und kocht sie mit starker S. Nach $^3/_4$ Stunden kann man Abwesenheit von Ra *A* annehmen. Das elektrochemisch edlere Ra *C* besitzt die kleinere Halbierungskonstante u. läfst sich durch Cu und Ni, sowie durch Elektrolyse mit geringer Stromdichte an einer blanken Pt-Kathode vom Ra *B* trennen. (Analoge Erscheinungen liegen bei den Th-Induktionen vor.) Das Entstehen des schneller abklingenden Ra *C* aus dem Ra *B* läfst sich durch direkte Abtrennungen zeigen. Auch mit Spannungen, die unterhalb der Zersetzungsspannung von HCl liegen, erhält man aktive, kathodische Ndd. Die Anode bleibt bei der Verwendung salzsaurer Induktionslsg. inaktiv. Wird das Anion gebunden, so erhält man noch aktive, anodische Ndd. In neutraler Lsg. wird die Anode schwach, in alkal. stark aktiv. Fügt man zu einer Induktion enthaltenden HCl $Ba(NO_3)_2$ und fällt mit H_2SO_4, so findet sich im Filtrat das Ra *C*, während das Ra *B* von $BaSO_4$ mitgerissen wird. Cu, mit KOH gefällt, reifst Ra *C* und einen Teil des Ra *B* mit, der Rest des Ra *B* findet sich im Filtrat. Für Ra *B* ist $\lambda = 4{,}327 \times 10^{-4}$ 1/sec. (Halbierungszeit 26,7 Minuten), für Ra *C* ist $\lambda = 5{,}924 \times 10^{-4}$ 1/sec. (Halbierungszeit 19,5 Minuten). (Ann. der Physik [4] **20**. 345—54. 1/6. [26/3.] Wien. II. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Barbieri, *Über die höheren Valensstufen des Silbers.* Beim Elektrolysieren von $AgNO_3$ bildet sich an der Anode nach den Annahmen der meisten Forscher zunächst ein Peroxyd, das mehr Sauerstoff enthält, als der Formel Ag_2O_2 entspricht (Ag_2O_3 ?). Die Stellung des Ag im periodischen System schließt die Existenzmöglichkeit von Ag_2O_3 in sich (Cu, Ag, Au). Verbb. vom Typus AgX_3 müssen stabiler sein als die sehr instabilen Cu-Verbb. u. weniger stabil als AuX_3. Vf. läßt die dunkelbraune Lsg. des Peroxyds in kons. HNO_3 auf $KMnO_4$-Lsg. wirken: Es entsteht eine rotbraune Lsg., die beide Superoxyde unverändert enthält. Cerosalze werden in der Kälte durch die salpetersaure Silbersuperoxydlsg. sofort oxydiert. MnO_2 und PbO_2 reduzieren das Silbersuperoxyd nicht. Es handelt sich also nach der Regel von PICCINI nicht um ein wahres Peroxyd, sondern um ein „höheres Oxyd". Es zeigt einige chemische u. physikalische Analogie gegen PbO_2 (metallische Leitung, Verhalten gegen H_2O_2 und Cerosalze).

Elektrolysiert man eine gesättigte $KHCO_3$-Lsg., so färbt sich die Anodenlsg. rotbraun; dasselbe geschieht beim Erwärmen einer Lsg. von Ag_2CO_3 in $KHCO_3$-Lsg. mit Kaliumpersulfat. Haltbarere Lsgg. erhält man beim Verwenden von Natriumpyrophosphat + $AgNO_3$ + Kaliumpersulfat. Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd, Hydrazin- und Hydroxylaminsalze entfärben die roten Lsgg. In den roten Lsgg. ist das Ag in einer höheren Oxydstufe vorhanden und vermag Co-Salze zu oxydieren. Die vorher von Silbercarbonat oder Pyrophosphat getrübten Lsgg. werden bei der Oxydation klar. Ähnliches ist beim Co beobachtet. Höhere Oxydation begünstigt die Komplexbildung und damit die Löslichkeit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 500—4. 6/5. Ferrara. Lab. für allgem. Chemie an der L. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. E. Guthe, *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.* VAN DIJK hatte (Ann. der Physik [4] **19**. 249; C. **1906**. I. 995) Zahlen des Vfs. mißverständlich zitiert. Bei gleichen Elektrizitätsmengen erhält man bei langem Stromschluß ein wenig höhere Zahlen, weil die anodischen Störungen nie vollständig auszuschließen sind. Zwischen Tonzellen- und Filtrierpapierkoulometer findet Vff. eine Differenz von 0,036%, wenn der Strom eine Stunde geht; die Differenz steigt mit der Dauer des Stromschlusses. Vf. hatte seinerzeit (Physic. Rev. **19**. 152. 1904) das Ag-Äquivalent nicht in absolutem Maße bestimmt, sondern mit einem WESTON- u. CLARK-Element verglichen. Die absolute Best. jenes WESTON hat später 1,01872 Volt bei 20° ergeben, woraus 1,11773 mg Ag für das Tonzellenkoulometer und 1,11815 mg für das Filtrierpapierkoulometer als elektrochemisches Äquivalent folgt. (Ann. der Physik [4] **20**. 429—32. 1/6. [Febr.] Iowa. Staatsuniv.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald, *Über Polonium und Radiotellur.* Frau CURIE hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 273; C. **1906**. I. 905) aus den Bi-Verbb. der Pechblende ein Prod. gewonnen („Polonium"), das nach demselben Gesetz abklingt, wie das Radiotellur, u. daher beansprucht, daß der zuerst vorgeschlagene Name „Polonium" nunmehr allgemein für das Radiotellur angewendet wird. Vf. macht darauf aufmerksam, daß das Polonium der Frau CURIE nachgewiesenermaßen ein Gemenge, sein Radiotellur aber chemisch wohl definiert war. Die chemischen Eigenschaften des Radiotellurs sind so sicher bekannt, daß die in 5000 kg Uranrückständen enthaltenen wenigen mg fast quantitativ abgeschieden werden können. Es ist 1000-mal stärker als Frau CURIEs stärkstes Poloniumpräparat. Frau CURIE glaubt nicht, daß das Pollonium (Radiotellur) dem Te näher steht als dem Bi. Es ist negativer als Bi, positiver als Te, schwerer reduzierbar als Te, sein Oxyd eher basisch als sauer, wie man es von einem hochstehenden Element der sechsten Gruppe (etwa mit dem Atomgewicht 210) erwarten muß. Der Name „Radiotellur" war also pas-

send gewählt, doch schlägt Vf. aus Courtoisie vor, fernerhin den Namen durch Polonium zu ersetzen. (Physikalische Ztschr. 7. 369—70. 1/6. [April.] Berlin.) W. A. Roth-Greifswald.

Marcel Delépine, *Über das Iridiumkaliumdoppelsulfat*, $Ir_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$. Das zuerst von Lecoq de Boisbaudran beschriebene Doppelsalz, $Ir_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ könnte das Kaliumsalz einer Iridoschwefelsäure, $Ir(SO_4K)_3$, sein. Um sich Gewifsheit hierüber zu verschaffen, stellte Vf. das Salz von neuem in folgender Weise dar. Man löst Kalium- oder Ammoniumchloroiridit in wenig W., kocht die Lsg. 4 bis 5 Stunden mit der 15—20 fachen Menge H_2SO_4, unter Zusatz von etwas Ammoniumsulfat, wodurch etwa vorhandenes Pt gefällt wird, gibt pulverisiertes K_2SO_4 bis zur B. von Disulfat hinzu, erhitzt die braune M. allmählich auf 520—530°, wobei sie blaugrün wird, pulverisiert sie nach dem Erkalten u. erschöpft sie mit k. W. Den Rückstand nimmt man mit 60—80 Tln. sd. W. auf, filtriert u. läfst kristallisieren. Die Lsg. mufs durch $BaCl_2$ unter B. eines blaugrünen Nd. entfärbt werden; eine grünliche Färbung der Fl. nach der Fällung zeigt die Ggw. von nicht umgewandeltem, grünem Salz an. Blaugrüne, rechtwinklige, bisweilen hexagonale Blättchen von der Formel $Ir(SO_4K)_3 \cdot H_2O$, werden bei 110° wasserfrei, leichter l. in der Hitze, wie in der Kälte, unl. in A. u. K_2SO_4-Lsg. Die gesättigte, blaugrüne, wss. Lsg. 1 : 400 wird durch Rubidium- u. Strontiumsalze, durch Merkuro-, Merkuri-, Silber-, Wismut-, Thallium- und Thoriumnitrat, durch Bleiacetat, sowie durch Chininchlorhydrat u. Strychninsulfat unvollständig, durch $BaCl_2$ u. $Ba(NO_3)_2$ nahezu vollständig gefällt. Die Ndd. sind mehr oder weniger intensiv blaugrün, z. T. kristallinisch; in keinem Nd. ist die H_2SO_4 auf gewöhnliche Weise nachweisbar. Ammoniak, Ätzalkalien und Alkalicarbonate zers. das Salz unter B. von Alkalisulfat und Abscheidung von violettem Iridiumoxyd. H_2S, Hydrazinhydrat, $SnCl_2$, Zn oder Sn + HCl verwandeln die blaugrüne Lsg. des Salzes in eine blafsgelbliche, in der die H_2SO_4 ebenfalls maskiert ist. Oxydationsmittel, wie HNO_3, H_2O_2, Persulfat, vor allem Chlorw. u. Bromw., färben diese gelbliche Lsg. wieder u. zwar intensiv blau; in dieser blauen Lsg. wird die H_2SO_4 durch $BaCl_2$ in Ggw. von HCl ebenfalls nicht gefällt. — Diese Rkk. lassen sich durch die Formel $Ir(SO_4K)_3$ nur schwer erklären. Das fragliche Iridiumkaliumsulfat scheint das Salz einer der verschiedenen SS. zu sein, die sich von der bei der Einw. der Reduktionsmittel entstehenden S. ableiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1525—27. [25/6.*].) Düsterbehn.

K. Friedrich, *Blei und Silber*. Das Schmelzdiagramm von Ag und Pb, dessen Haltepunktsbestst. unter Luftzutritt und unter Durchleiten von H über die Schmelze nur unwesentliche Abweichungen zeigen, besteht aus zwei Kurvenstücken und einer eutektischen Linie. Das kürzere Stück beginnt beim Erstarrungspunkt des reinen Pb und endet bei 2,5% Silber, wo der Ast der beginnenden Ausscheidung des Ag seinen Anfang nimmt. Die eutektische Linie liegt bei durchschnittlich 304°; sie erstreckt sich nach besonderen mikroskopischen Unterss. des Vfs. noch über 99% Ag. Verbb. in der erstarrten Pb-Ag-Legierung können nach Verlauf des Schmelzdiagramms und nach dem Aussehen der Schliffbilder nicht vorhanden sein. — Das Entstehen der blumenkohlartigen Auswüchse, das sogenannte „Blumen", fällt in seinem Beginn mit dem oberen Haltepunkt zusammen. Das Blumen der Ag-P-Könige findet nur in oxydierender Atmosphäre und hier nur von 70% Ag ab statt. Am stärksten blumen 80—90%ige Legierungen. — Bocks Ansicht (Chem.-Ztg. **29**. 1199—1201; C. **1906**. I. 19), dafs beim Pattinsonprozefs die Trennung von Pb u. Ag auf Rechnung von Fe-Ggw. zu setzen ist, wird vom Vf. dadurch widerlegt, dafs er Anreicherungsverss. bei vollkommener Abwesenheit von Fe, z. B. in Porzellangefäfsen, erfolgreich anstellte. — Aus Verss. in einer eigens konstruierten Bombe geht hervor, dafs in Bestätigung der von Roozeboom, bezw. Vogt gezogenen theoretischen Schlufs-

folgerungen über den Einfluſs einer Druckerhöhung auf die Lage des eutektischen Punktes das Schmelzdiagramm den gleichen Verlauf wie bei gewöhnlichem Drucke zeigt; damit ist auch erwiesen, daſs die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schluſsfolgerungen auf die am Boden des Pattinsonkessels befindlichen Schichten übertragen werden können. — Blei-Silber-Legierungen zeigen keine besondere Neigung zum Aussaigern. Vf. beschreibt einen speziell konstruierten *Saigerofen*, mit welchem erwiesen werden konnte, daſs insbesondere 20% Ag-Legierungen auch bei mehrstündigem Stehen und bei Temperaturen, welche wenig über ihrem Erstarrungspunkt liegen, keine merkbare Entmischung im fl. Zustande zeigten. (Metallurgie **3**. 1—11. Freiberg i/Sa. Metallogr. u. Metallurg. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

K. Friedrich und **A. Leroux**, *Silber und Arsen*. Die Vff. bestimmten für Silber-Arsen-Legierungen mit einem Ag-Gehalte von 100—81% herab das Schmelzdiagramm. Zur Unters. diente Silber mit einem Feingehalt von $^{999}/_{1000}$ und metallisches As mit 0,23% Glührückstand. Neben einer bei 527° ohne Unterbrechung verlaufenden Horizontalen zeigt das Diagramm nur ein einziges Kurvenstück, und zwar dasjenige der beginnenden Kristallisation des Ag. Den zum Eutektikum gehörigen anderen Ast, sowie die Lage des eutektischen Punktes konnten sie nicht ermitteln. Die Schmelzkurve zeigt, soweit sie festgelegt, nirgends ein Maximum. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation nehmen in der Richtung nach dem eutektischen Punkte gleichmäſsig zu. Verbb. von As und Ag können somit in dem untersuchten Konzentrationsintervall nicht abgeschieden werden. Durch Schliffbilder wird diese theoretische Schluſsfolgerung bestätigt und damit bewiesen, daſs die von DESCAMPS angenommene Verb. Ag_3S sich beim Abkühlen einer Silberarsenschmelze nicht ausscheiden kann. Bei Reduktion von Silberarseniat mit KCN fallen Legierungen mit annähernd 90% Ag aus und nicht die von DESCAMPS angegebene Verb. AgAs, die bloſs 59% Ag erfordern würde. Durch diese Unterss. wird auch die Angabe BERGMANNs, daſs Silber nur ein Vierzehntel seines Gewichts an Arsen aufnehmen kann, widerlegt. (Metallurgie **3**. 193—96. Sep. von Vff. Freiberg i/Sa. Metallograph. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

S. Shemtschushny, *Zink-Antimon-Legierungen*. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 384—99. 16/6. [10/3.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. f. allgemeine Chemie. — C. **1906**. I. 536.) BLOCH.

S. Shemtschushny, *Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber*. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 400—14. 16/6. [10/3.]. — C. **1906**. I. 100.) BLOCH.

Organische Chemie.

W. G. Mixter, *Thermische Konstanten von Acetylen*. (Vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 347; C. **1901**. II. 1250) Da die bisherigen Zahlen für diese Konstanten untereinander schlecht übereinstimmen, hat Vf. eine Neubestimmung vorgenommen. Die Zersetzungswärme des *Acetylens* wird in der schon früher (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **19**. 434; C. **1905**. II. 98.) beschriebenen kalorimetrischen Bombe bei 20° zu 53879 cal (Kalorien bezogen auf W. von gleicher Temperatur) pro Grammmolekül bestimmt. Die Verbrennungswärme von reinem *Acetylen* wird bei konstantem Volumen gemessen und daraus für die molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck bei 0° 312855 cal berechnet. Aus der Verbrennungswärme von H, von aus Acetylen erhaltenem Kohlenstoff u. aus der Zersetzungswärme des Acetylens wird für diesen Wert 311775 cal erhalten. — Da die Explosion von Acetylen zu den

heftigsten Rkk. gehört, schien es dem Vf. möglich, daſs hierbei atomare Zers. u. Entw. von radioaktiven Gasen eintritt, doch konnte für diese Ansicht gar kein Anhaltspunkt gefunden werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 13—18. Juli. Sheffield-Lab. der Yale-Univ.) BRILL.

A. Windaus, *Über Cholesterin.* (VIII. Mitteilung; Fortsetzung von S. 224.) Bei der *Oxydation des Cholesterins* mit CrO_3 in Eg. haben MAUTHNER und SUIDA (Monatshefte f. Chemie **17**. 579; C. **96**. II. 895) drei neutrale Prodd. erhalten: Das *α-Oxycholestenol*, $C_{27}H_{42}O_2$, einen ungesättigten, sekundären A., das *Oxycholestenon*, $C_{27}H_{40}O_2$, welcher das entsprechende Keton darstellt, u. *Oxycholestendiol*, $C_{27}H_{42}O_3$, das durch Anlagerung von W. (wahrscheinlich an die Doppelbindung) aus dem Oxycholestenon hervorgegangen ist u. mit Hilfe wasserentziehender Mittel in letzteres zurückgeführt werden kann. VAN OORDT (Dissertation, Freiburg i. B., 1901) hat dann festgestellt, daſs Oxycholestenol und Oxycholestendiol mittels $KMnO_4$ + H_2SO_4 (Oxycholestendiol auch mittels HNO_3) aus dem Cholesterin erhalten werden können. — Oxycholestenon liefert mit 1 Mol. HCN ein schon durch A. wieder spaltbares Additionsprod. Ob die Blausäure hierbei von der CO-Gruppe oder von der Doppelbindung aufgenommen wird, ist noch zweifelhaft; bei Ggw. von HCl ist das übrigens schwer verseifbare Cyanid auch gegen A. beständig. — Beim Behandeln mit A. + HCl geht das Oxycholestendiol in ein Äthoxyderivat über, das noch Ketoneigenschaften besitzt u. auch direkt aus Oxycholestenon mit A. + HCl entsteht, als dessen Äthyläther es aufzufassen ist (Vf., Habilitationsschrift, Freiburg i. B., 1903).

Als Vf. 20 g *Cholesterin* in Bzl. + Eg. unter Kühlung mit nach KILIANI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3564; C. **1901**. II. 1316) dargestellter Chromsäuremischung versetzte und dann 6 Stdn. schüttelte, erhielt er ca. 70% neutrale Oxydationsprodd., aus welchen 5—6 g reines *Oxycholestenon* isoliert wurden. — Aus den sauren Anteilen konnte, u. zwar mit einer Ausbeute von 3—4% des Cholesterins, eine *Säure* $C_{27}H_{44}O_4$ (wl. Kristalle aus Eg.; F. 290°; F. des sauren Methyläthers 124°) gewonnen werden, die mit der von DIELS u. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3177; **37**. 3092; C. **1903**. II. 935; **1904** II. 1534) unter Anwendung von K-Hypobromit dargestellten Verb. derselben Zus. identisch ist. — Durch die oben erwähnte B. des *Äthyläthers*, dem ein bei 132° schm. *Benzyläther* entspricht, war im Oxycholestenon bereits eine Hydroxylgruppe nachgewiesen. Diese ist gegen CrO_3 beständig, dürfte also tertiär gebunden sein. Nach SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2520; **33**. 776; C. **94**. II. 765; **1900**. I. 856) sind derartige Hydroxyle, im Gegensatz zu den primär oder sekundär gebundenen, beim Erhitzen mit Zinkstaub gegen H ersetzbar; Vf. hat deshalb das Oxycholestenon mit Zinkstaub 2 Stdn. auf 180° erhitzt; hierbei bildete sich jedoch — allerdings mit einer Ausbeute von kaum 10% — *Cholestandion*, $C_{27}H_{42}O_2$ (Kristalle aus Eg.; F. 170—171°); es trat also keine Abspaltung von O, vielmehr eine Addition von H_2 ein, die sich völlig quantitativ vollzog, wenn das Oxycholestenon mit Zinkstaub, Eg. und W. 4 Stdn. gekocht wurde. — Da das Oxycholestenon möglicherweise aber auch die Formel $C_{27}H_{42}O_2$ des Cholestandions besitzen kann, wurde versucht, festzustellen, ob es sich bei der SEMMLERschen Rk. lediglich um eine Isomerisation durch die Wärme unter Zuhilfenahme des Zinkoxyds als Kontaktsubstanz handelte; die Kontrollversuche ergaben jedoch ein negatives Resultat. — Das Oxycholestenon ist demnach als ein ungesättigtes Diketon aufzufassen, dessen CO-Gruppen ebenso wie diejenigen des Cholestandions in zwei verschiedenen hydrierten Ringen stehen; seine so leicht reduzierbare Doppelbindung ist in α,β-Stellung zu mindestens einer der beiden CO-Gruppen anzunehmen. Die Entstehung der Oxycholestenonäther ist dann auf Enolisierung einer dieser CO-Gruppen zurückzuführen. Hiermit steht die leichte

Verseifbarkeit der Äther schon durch Erwärmen mit Essigsäure, wie auch die B. von Cholestandion bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. im Einklang. Im gleichen Sinne spricht ferner die B. eines intensiv gelben K-Salzes bei der Einw. von mindestens 20%ig. KOH; dieses Salz wird von W. hydrolysiert, liefert mit Phenylhydrazin Oxycholestenonphenylhydrazon und lagert sich, in trocknem Zustande einige Tage aufbewahrt, in das wasserlösliche Salz einer noch nicht untersuchten S. um.

Die nahe *Verwandtschaft zwischen Oxycholestenon und Cholestandion* ergibt sich auch aus der Beobachtung, daſs beide mit Brom das gleiche, bei 167—168° unter Zers. schm. *Dibromid* liefern. Durch weitere Einw. von Brom entsteht dann — wiederum aus beiden Verbb. — in guter Ausbeute ein *Tribromderivat*, $C_{27}H_{39}O_2Br_3$ (Nadeln aus Aceton; F. 195°), das bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. oder A. ebenso wie das Dibromid glatt Cholestandion zurückliefert. Im Dibromid dürfte der Komplex ·CO·CHBr·CHBr·CO· vorhanden sein; hiernach wäre das Oxycholestenon ein ungesättigtes γ-Diketon mit der Gruppe ·CO·CH : CH·CO·; die gleiche Ansicht bezüglich der Stellung der Carbonyle gewinnt man übrigens auch, wenn man die Enolform des Oxycholestenons —CH : C(OH)·CH : CH— formuliert und eine Addition der Bromatome in 1,4-Stellung (statt wie oben in 1,2-Stellung) für möglich hält. — Um die vermutete 1,4-Stellung der CO-Gruppen im Cholestandion und Oxycholestenon noch weiter zu sichern, wurde das Verhalten gegen NH_3 u. $NH_2 \cdot NH_2$ studiert. γ-Diketone geben mit NH_3 bekanntlich Pyrrolderivate; aus dem Cholestandion entstand jedoch bei 6-stdg. Erhitzen mit 10%ig. alkoh. NH_3 auf 120° (mit einer Ausbeute von nur 8%) eine *Verb.* $C_{54}H_{85}O_2N$ (?); Nadeln aus Chlf. + A., die oberhalb 300° unter Zers. schm.; ll. in Chlf., fast unl. in Alkoholen. — Bei 6-stdg. Kochen mit 50%ig. Hydrazinhydrat in A. lieferte das Cholestandion dagegen das erwartete *Pyridazinderivat*, $C_{27}H_{42}N_2$; sechsseitige Blättchen aus Bzl. + Methylalkohol, die bei ca. 188° zusammensintern; swl. in A., PAe.; ll. in Chlf., Bzl. Ausbeute ca. 70%. — Aus dem Oxycholestenon und Hydrazinhydrat bildete sich, analog wie mit Phenylhydrazin, nur ein *Monohydrazon*, $C_{27}H_{42}ON_2$; gelbe Blätter aus A.; F. 160—161°. — Wäre Oxycholestenon ein Zwischenprod. bei der B. der eingangs erwähnten S. $C_{27}H_{44}O_4$, so müſste es ein o-Diketon mit cyklisch gebundenen Carbonylen sein und demgemäſs bei weiterer Oxydation in diese S. übergehen, wie auch mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin liefern. Beides trifft nicht zu. Das mit o-Phenylendiamin bei 150° erhaltene Kondensationsprod. enthält 1 Mol. W. mehr, als dem zu erwartenden Chinoxalinderivat entsprechen würde; demgemäſs ist in ihm noch eine acylierbare Hydroxylgruppe nachweisbar. Die erhaltene *Verb.* $C_{33}H_{46}ON_2$ kristallisierte aus Essigester in ziegelroten Blättchen; F. 158—159°; wl. in A., Essigester; ll. in Chlf., Ä., Bzl.; l. sich in kons. H_2SO_4 und alkoh. HCl — ähnlich wie viele Chinoxalinabkömmlinge — mit purpurroter Farbe. — Acetylderivat. Gelbe Nadeln; F. 148°. — Von Acetanhydrid allein wird das Oxycholestenon nicht verändert; übergieſst man es aber mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch von Essigsäureanhydrid u. kons. H_2SO_4, so entsteht eine anfangs rötliche, dann grüne Fl., aus welcher sich innerhalb einiger Stunden reichliche Mengen einer anscheinend durch Anlagerung der Mineralsäure entstandenen farblosen *Verb.* $C_{27}H_{46}O_2S$ (?) abscheiden; verfilzte Nadeln aus Bzl. + PAe.; zers. sich bei ca. 148°; sll. in W.: aus der wss. Lsg. fällen KCl u. NaCl die entsprechenden kristallisierten Alkalisalze; das Ca- und Zn-Salz sind in W. unl., werden aber von fast allen organischen Solvenzien aufgenommen. — Auch mit Anilin u. H_2S bildet Oxycholestenon kristallisierte Additionsprodd.

Anhang: *Über β-Oxycholestenolacetat und Cholesterilen.* Bei der Oxydation des Cholesterylacetats entstehen nach MAUTHNER und SUIDA neben der α-Verb. auch kleine Mengen *β-Oxycholestenolacetat*. Durch die Darst. des *Oxims* $C_{29}H_{43}O_2N$

(verfilzte Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 185—186°) liefs sich zeigen, dafs auch in der β-Verb. eine CO-Gruppe vorhanden ist. — Durch Kochen mit Zinkstaub + Eg. wird β-Oxycholestenolacetat nicht verändert; ebensowenig addiert es Brom. — Je nachdem bei der H_2O-Abspaltung aus Cholesterin entweder ein neuer Ring oder eine zweite Doppelbindung gebildet wird, mufste der zugehörige KW-stoff, das *Cholesterilen*, einfach oder doppelt ungesättigt sein; nach der Annahme von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3095; C. **1904**. II. 1534), dafs Cholesterin ein α,β-ungesättigter A. mit der Gruppe $\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot$ ist, war letzteres sogar zu erwarten. — Dem widerspricht jedoch die Feststellung, dafs Cholesterilen nur 1 Mol. Brom addiert und von Na + Äthyl- oder Amylalkohol nicht reduziert wird; andererseits ist die Beobachtung, dafs Cholesterilen bei der Oxydation mit Chromsäuremischung ca. 5% Oxycholestenon liefert, schwer zu deuten, da die anfängliche Vermutung, Cholesterilen könnte unter dem Einflufs der H_2SO_4 primär in Cholesterin übergehen, sich nicht bestätigte. — Am Schlusse seiner Abhandlung versucht Vf., die beobachteten Übergänge vom Cholesterin einerseits zum Cholestanol und Cholestandion, andererseits zum Oxycholestandiol, Oxycholestenon u. Cholestandion durch Formeln wiederzugeben, „die freilich noch manches hypothetische Element enthalten"; sicher scheint jedoch zu sein, dafs es sich bei dem schwer zu deutenden Übergang des Cholesterins in Oxycholestenon um eine komplizierte und anomale Rk. handelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2249—62. 7/7. [18/6.] Freiburg i. B. Medizin. Abt. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

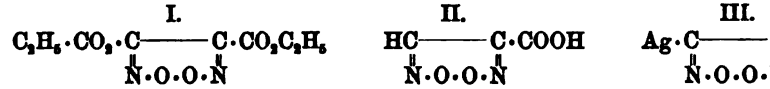
A. Mailhe, *Neue Synthesen von Aminen unter Anwendung fein verteilter Metalle.* Vf. berichtet zusammenfassend über die Möglichkeit, ausgehend von Nitroverbb., Nitrilen, Oximen und Säureamiden, durch katalytische Hydrogenisation mittels fein verteilter Metalle (Ni, Cu) nach SABATIER, SENDERENS und dem Vf. zu Aminen zu gelangen, selbst zu solchen, die nach den bisher bekannten Verff. nicht erhalten werden konnten. Über die jeweils erschienenen Arbeiten ist im C. bereits referiert worden (vgl. auch Chem.-Ztg. **29**. 437 u. 462; C. **1905**. I. 1555). (Chem.-Ztg. **30**. 458—59. 12/5. Toulouse.) BLOCH.

B. Menschutkin, *Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. II. Über das Monoätherat des Brommagnesiums.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 207—12. — C. **1906**. I. 1868.) v. ZAWIDZKI.

Milorad Z. Jowitschitsch, *Über die Konstitution der Knallsäure.* Der Knallsäure (KEKULÉ, LIEBIGs Ann. **101**. 200; STEINER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1484. 2419; DIVERS, J. Chem. Soc. London **45**. 21; SCHOLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3505) kommt nach NEF (LIEBIGs Ann. **280**. 303; C. **94**. II. 731) wahrscheinlich die Konstitution des Carbyloxims, C : NOH, zu. Diese Formel ist nicht einwandfrei, da sie aus der bisher unbewiesenen Formel des Formilchloridoxims, HCCl : NOH, abgeleitet ist, das aus Knallsilber und HCl entsteht u. von NEF als ein Additionsprod. von HCl an Knallsäure aufgefafst wird. Auch sind die Beobachtungen schwer in Einklang miteinander zu bringen, dafs einerseits das Ag des labilen Knallsilbers in Ggw. von HCl unangegriffen bleibt, und sich die in W. ll. Verb. HCCl : NOAg bilden kann, andererseits aber aus dem Formilchloridoxim durch $AgNO_3$ diese Verb. nicht entsteht, sondern Cl an Ag abgegeben wird. Die von SCHOLL beobachtete Oximierung aromatischer KW-stoffe durch Fulminate in Ggw. von $AlCl_3$ läfst sich durch die STEINERsche und die NEFsche Formel gleich gut erklären. — Bei der grofsen Unbeständigkeit ungesättigter Verbb. gegen konz. HNO_3 scheint es dem Vf. schwer erklärlich, dafs aus dem A., einer gesättigten Verb. mit 2 C-Atomen, durch HNO_3 eine ungesättigte, nur 1 C-Atom enthaltende Verb. fast quantitativ entstehen

kann. — Seine Zweifel an der Richtigkeit der NEFschen Formel veranlaßten den Vf., die Synthese der Knallsäure unter der Annahme zu versuchen, daß sie mit dem Glyoximhyperoxyd (vgl. SCHOLL) identisch sein könnte, dessen B. aus A. durch HNO_3 über das Glyoxim theoretisch möglich ist. — Durch successiven Abbau des Hyperoxyds des Diisonitrosobernsteinsäureesters ist es ihm gelungen, zu dem Glyoximhyperoxydsilber zu gelangen, das die meisten Eigenschaften des Knallsilbers zeigt, sich aber von diesem durch die geringe Explosionsfähigkeit u. seine leichte Löslichkeit in HNO_3 unterscheidet.

Für die Darst. des *Glyoximhyperoxyddicarbonsäureesters* (*Hyperoxyd des Diisonitrosobernsteinsäureesters, Azidioxazindicarbonsäureester*, I.) (LIEBIGs Ann. **322**. 46; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 718; **28**. 1273; **35**. 152; C. **1902**. I. 411) gibt der Vf. folgende Vorschrift: Man stellt nach dem von JOWITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 784; C. **1906**. I. 1150) angegebenen Verf. die Essigesternitrolsäure dar,



äthert aus, wäscht die Nitrolsäure mit wenig W. aus und verdunstet auf dem Wasserbade bei 75°. Hierbei entsteht unter HNO_3-Abspaltung das Hyperoxyd. — Durch 4—5-stdg. Einw. von 2 Mol. konz. H_2SO_4 auf 1 Mol. Hyperoxydester und Fällen der Lsg. mit W. wird neben einem esterartig riechenden, in W. unl. Öl die *Glyoximhyperoxyddicarbonsäure* (*Azidioxazindicarbonsäure*), $C_2O_2N_2(COOH)_2$, erhalten, die der wss. Lsg. durch Ä. entzogen wird; Kristalle, erweicht bei 90°, schm. bei 96°; sll. in A., Ä., W., swl. in Gasolin und CS_2; beim Einengen der mit verd. Alkalien neutralisierten wss. Lsg. der S. tritt teilweise Verseifung ein. — $C_4N_2O_6 \cdot Ag_2$. Gelblichweißer, voluminöser, in W. wl. Nd., zers. sich explosiv ohne Knall. — $Ag \cdot C_4HO_6N_2$. In W. ll., schwärzlich, verpufft nach vorhergehendem Schmelzen. — Das aus dem Hyperoxydester und konz. H_2SO_4 erhaltene, in W. unl. Öl gibt beim Lösen in 3 Mol. NaOH (1 : 10) die *Glyoximhyperoxydcarbonsäure* (*Azidioxazincarbonsäure*, II.); gummiartige M., sll. in W., reagiert stark sauer. Die S. entsteht auch aus dem Hyperoxydester durch 10-stdg. Einw. von verd. Alkalien (1 : 10), Ansäuern und Ausschütteln mit wenig Ä. — $C_2HO_4N_2Ag$. Luft- und lichtbeständig, sehr explosiv. — Na-Salz. Verpufft stark. — $C_2O_4N_2Ag_2$. Explodiert heftig. — Durch 20-stdg. Stehen einer Lsg. von 1 Mol. Hyperoxydester in etwas mehr als 4 Mol. NaOH (1 : 5), nachfolgendes Erwärmen der Lsg., Ausäthern der mit HNO_3 (D. 1,2) angesäuerten Lsg., Neutralisieren der sauren Lsg. mit NaOH und NH_3 und Fällen mit $AgNO_3$ wird das *Glyoximhyperoxydsilber* (III.) erhalten. Blaßgelber, luft- und lichtbeständiger Nd. Es wird von konz. HNO_3 explosionsartig zers., scheidet bei längerem Kochen mit verd. HNO_3 Hydroxylamin ab, knallt beim Erhitzen auf dem Pt-Blech heftig, trocken auch beim Reiben. — Aus der HNO_3-Lsg. des Ag-Salzes wird durch HCl das Glycerinhyperoxyd in sehr geringer Menge gewonnen; saure, gelbliche Fl. (LIEBIGs Ann. **347**. 233—47. [7/3.] Belgrad.) SCHMIDT.

R. Scholl u. B. Nyberg, *Über Merkuri-aci-nitroessigesteranhydrid.* Die Entdeckung der Merkuri-aci-nitrophenolanhydride durch HANTZSCH u. AULD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1105; C. **1906**. I. 1548) veranlaßt die Vff., über ein von ihnen aufgefundenes entsprechendes Salz der aliphatischen Reihe zu berichten. Fügt man zu einer konz. wss. Lsg. von Ammonium-aci-nitroessigester, $C_4H_{10}O_4N_2$, eine Lsg. von $HgCl_2$, so scheidet sich *Merkuri-aci-nitroessigesteranhydrid*, $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C{<}^{NO}_{Hg}{>}O$, als weißer, kristallinischer Nd. ab. Das Salz sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Das Salz ist auch in

sd. W. unl., ll. dagegen in Alkalien u. SS. H_2S fällt aus den Lsgg. des Salzes HgS, phosphorige S. scheidet aus der salzsauren Lsg. beim Erwärmen Kalomel aus. In der alkal. Lsg. hat man die Anwesenheit des Salzes $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(Hg \cdot OH) : NO \cdot ONa$, in der salzsauren Lsg. diejenige des Salzes $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(HgCl) \cdot NO_2$, bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(HgCl) : NO \cdot OH$ anzunehmen.

Bei der Einw. von Brombromkaliumlsg. wird der Merkuri-aci-nitroessigester zersetzt unter B. von *Dibromnitroessigester*, $C_4H_5O_4NBr_2$ (fast farblose Fl., Kp_{11}. 105°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1956—59. 16/6. [11/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

H. Cantoni, *Untersuchungen über die Zersetzung der Erdalkalioxalate durch wässerige Lösungen der Alkalisulfate.* Vf. hat in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern bereits in mehreren Fällen das Studium der Einw. verschiedener, in W. l. Salze auf andere praktisch unl. Salze aufgenommen. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 282; **33**. 13; C. **1904**. I. 1128; 1905. I. 425.) Die vorliegende Arbeit behandelt die Einw. der Alkalisulfatlsgg. auf die Oxalate der alkal. Erden bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Vff. geben im experimentellen Teil zunächst eine ausführliche Beschreibung der Methoden, nach denen sie die für ihre Unters. erforderlichen Salze in vollkommen reinem Zustand zu erhalten trachteten.

Die Resultate der analytischen Unterss., die im Auszug nur schwer wiederzugeben sind, lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: Die Wirkungsweise der Alkalisulfate auf die Oxalate der Erdalkalien ist je nach dem in Frage kommenden Element verschieden. Während *Calciumoxalat* von Kaliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht und von Na- u. Ammoniumsulfat nur ganz schwach angegriffen wird, erleidet *Bariumoxalat* durch diese Salzlsgg. eine ziemlich starke Zers. Der Zersetzungsgrad beim *Strontiumoxalat* liegt zwischen den beiden extremen Werten des Ca- und Ba-Oxalats. Die Affinität der Erdalkalien zu Oxalsäure fällt, diejenige zu Schwefelsäure steigt also mit wachsendem Atomgewicht. In Übereinstimmung mit der BERTHOLLETschen Theorie über die doppelte Umsetzung läfst sich nach diesen Beobachtungen schliefsen, dafs die Affinität gröfser ist im Falle der B. eines unl. Salzes, als in den Fällen, wo sich ll. oder nur wl. Salze bilden. Die Unterss. von W. SMITH (Chem. News **35**. 272; **36**. 30) haben bei den Carbonaten der Erdalkalien die gleichen Verhältnisse ergeben. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 368—80. 469—94. [15/5.] Genf. Lab. f. analyt. Chemie d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

H. Ley u. F. Werner, *Über Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren und Versuche zur Darstellung kolloidaler Metalloxyde.* Wie das n. *Cu-Sals des Succinimids* (LEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2199; C. **1905**. II. 297) sind auch das *Cd-Sals des Succinimids* und das von den Vf. dargestellte *Na-Sals eines komplexen Cu-Kampfersäureimids* in Lsg. bei Ggw. eines Überschusses der freien, schwachen S. beständig, werden jedoch in rein wss. Lsg. in der Kälte völlig hydrolytisch gespalten. — Das *Ni-Sals des Succinimids* ist beständiger als das Co-Salz und scheint bei der Hydrolyse das Nickelhydroxyd in Form eines wenig beständigen Hydrosols zu geben. Das *Cu-Succinimid*, $Cu(C_4H_4O_2N)_2$, wird durch Eintragen von 4 g Succinimid in eine mäfsig warme Lsg. von 2 g Cu-Acetat in 20 g W. u. Zutröpfeln von 0,8 NaOH in wenig W. zu der Lsg. erhalten. Die bei der Hydrolyse entstehende Kolloidlsg. enthält nicht $Cu(OH)_2$, sondern CuO, bezw. ein weniger wasserhaltiges Prod. als $Cu(OH)_2$ (vgl. PAAL, LENZE, S. 97). — Aus 2,3 g Co-Acetat, 6 g Succinimid u. 0,8 g NaOH in möglichst konz. Lsg. wird das *Co-Succinimid*, $Co(C_4H_4O_2N)_2 + 6H_2O$, als kristallisierter, lachsfarbiger Nd. erhalten; seine alkoh. Lsg. ist violett gefärbt und scheint ziemlich beständig zu sein. Durch W. wird es unter Ab-

scheidung von Kobalthydroxyd, bezw. von basischem Salz hydrolysiert. — Das *Ni-Succinimid*, $Ni(C_4H_4O_2N)_2 + 8H_2O$, wird durch schnelle Zugabe von 8 ccm 20%ig. NaOH zu einer Lsg. von 5 g Ni-Acetat und 6 g Succinimid in ca. 75 ccm W. gewonnen; hellblaue Kristalle, F. 110—111°. Bei ca. 30° löst sich eine geringe Menge des Salzes mit grüner Farbe; bei höherer Temperatur nimmt die Lsg. eine bläuliche Opaleszenz an, ohne daſs eine Abscheidung erfolgt. Salze fällen aus dieser Lsg. $Ni(OH)_2$. Die hydrolysierten Lsgg. sind bei Luftabschluſs längere Zeit haltbar. — 2 Mole des Na-Kampfersäureimids (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3274; C. **1901**. II. 1161) in W. geben mit einer konz. wss. Lsg. von $^1/_4$ Mol. Cu-Acetat das *Na-Salz eines komplexen Cu-Kampfersäureimids*, $Na_2Cu(C_{10}H_{14}O_2N)_4 + 10H_2O$; rotviolette Blättchen. Beim Übergieſsen des Salzes mit k. W. scheidet sich nach kurzer Zeit $Cu(OH)_2$ ab; Erwärmen der Lsg. führt zur B. von braunem, hydratischem Oxyd. Durch verd. Essigsäure wird es unter B. des Imids gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2177—80. 7/7. [6/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Erik Rosenlew, *Zur Darstellung der Adipinsäure*. Die Mitteilung von MANNICH (S. 48) über die B. von Adipinsäure aus Δ^1-Tetrahydrophenolacetat veranlaſst Vf. zur Bekanntgabe folgender, vom *Cyklohexanon* selbst ausgehender Darstellungsvorschrift: 20 g des von POULENC FRÈRES (Paris) zu beziehenden Ketons wurden in 250 ccm W. + etwa 40 g Soda gel. und dann unter Kühlen mit W. u. ständigem Umrühren 64,4 g $KMnO_4$ in 2 l W. hinzugetropft. Aus dem stark eingedampften Filtrat vom Braunstein wurde die S. mit konz. HCl gefällt. Ausbeute an reiner, aus W. umkristallisierter *Adipinsäure* 70—75%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2202. 7/7. [16/6.] Helsingfors. Univ.-Lab.) STELZNER.

F. Krafft, *Über einige Derivate der Sebacinsäure*. Das vorwiegende Auftreten 5- und 6-gliedriger Ringe und das häufige V. von Verbb. (z. B. der Zuckergruppe), deren Kohlenstoffkette ebenfalls aus 5 oder 6 Gliedern besteht, deutet vielleicht auf eine natürliche Tendenz des Kohlenstoffatoms hin, möglichst zusammengelagerte, kreisförmige oder konzentrische Systeme zu bilden. Von diesem Gesichtspunkt aus läſst sich erwarten, daſs in gröſseren aliphatischen Atomverkettungen ebenfalls das Bestreben einer möglichst starken Konzentration der Kohlenstoffatome vorhanden u. so die Möglichkeit zur B. von Ringen auch mit einer gröſseren Zahl von Gliedern gegeben sein wird. — Die Richtigkeit dieser Auffassung ist in den letzten Jahren mehrfach bestätigt worden; da das Problem hierdurch an Interesse gewonnen hat, beabsichtigt Vf., seine älteren Arbeiten auf diesem Gebiete weiter auszubauen. — Zunächst hat er in Gemeinschaft mit **K. Krell** das 1892 von KRAFFT u. PHOOKAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2252) beschriebene Dekamethylenimin, $[CH_2]_{10}>NH$, näher untersucht, wobei sich zeigte, daſs diese Verb., die einen aus 10 C-Atomen und einem N-Atom gebildeten 11-gliedrigen Ring enthält, relativ leicht darstellbar ist. Man löst 1 Tl. *Oktomethylendicyanid*, $CN\cdot[CH_2]_8\cdot CN$, in 30 Tln. A., reduziert vorsichtig mit 3 Tln. Na, das mit wenig Hg amalgamiert ist, dampft nach Neutralisation mit stark verd. HCl ein, pulvert den Rückstand und erhitzt ihn unter 100 bis 120 mm Druck. Hierbei sublimiert eine wachsähnliche, eigenartig riechende Masse, die zum gröſsten Teil aus Salmiak und Dekamethyleniminchlorhydrat, $[CH_2]_{10}>NH<^{H}_{Cl}$, besteht. Durch Zerlegen dieses Salzes mit konz. KOH u. Rektifizieren im Vakuum erzielt man etwa 50% des Dinitrils an freiem *Dekamethylenimin*, $C_{10}H_{21}N$; Fl.; Kp_{12}. 100—102°. — Das *Benzoylderivat*, $[CH_2]_{10}>N\cdot COC_6H_5$, erhält man mit 85% Ausbeute aus dem Imin und Benzoylchlorid in alkoh.-alkal. Lsg.; Kristallm.; F. 27,5—28°; Kp_0. 175°. — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit wss. $KMnO_4$-Lsg. bei 35—40° *9-Benzoylaminocaprinsäure*, $C_6H_5CO\cdot NH\cdot[CH_2]_9\cdot COOH$;

Kriställchen aus W. oder verd. A.; F. 74°; sll. in A., Ä., konz. SS. — Ausbeute 35—40%. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{24}O_3N)_2Ba$. Kristallin. Nd. — Beim Dest. im Vakuum zerfällt die Benzoylverb. in Benzoesäure u. *9-Aminocaprinsäureanhydrid*, $\overline{NH\cdot[CH_2]_8\cdot CO}$; Kristallm.; F. 64—66°; sll. in A., etwas schwerer in Ä.; l. in h. Ätzalkalien. — Durch 10-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 110—120° wird die Benzoylverb. verseift; das beim Eindampfen als zerfliefsliche Kristallm. hinterbleibende Chlorhydrat läfst sich mittels Ag_2O in die *9-Aminocaprinsäure*, $NH_2\cdot[CH_2]_8\cdot COOH$, umwandeln, die, aus A. durch Ä. gefällt, gegen 164° unter Zers. schm., in W. sll., in A. etwas schwerer und in Ä. nicht l. ist. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{21}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Kristallm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2193—97. 7/7. [8/6.] Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) STELZNER.

Siegfried Ruhemannn, *Glutakonsäure und Akonitsäure.* Vf. wendet sich gegen die Arbeiten von ROGERSON u. THORPE (J. Chem. Soc. London **87**. 1669; **89**. 631; C. **1906**. I. 183; II. 20). Er habe schon vor den genannten Autoren γ- und γ,β-substituierte *2,6-Dihydroxypyridinderivate* und deren Rk. mit $FeCl_3$ untersucht und bereits die Analogie der *α,α'-Dihydroxypyridine* mit Resorcin konstatiert. Auch den *Dihydroxycinchomeronsäureester* habe er zuerst erhalten u. seine Umwandlung in *Citrasinsäure* beschrieben. Seine Ausführungen über die Konfiguration der *Akonitsäure* seien mifsverstanden worden. Die von ROGERSON und THORPE angenommene symmetrische Struktur der Akonitsäure hält Vf. für falsch. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 137—39. 14/5.) POSNER.

A. Haller u. G. Blanc, *Kondensation des β,β-Dimethylglycidesters mit Natriummalonester. Synthese der Terebin- und Brensterebinsäure.* Die Kondensation des β,β-Dimethylglycidesters mit Natriumcyanessigester zum Zweck der Darst. des Esters $C_2H_5OOC\cdot CH(CN)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHOH\cdot COOC_2H_5$ verlief insofern resultatlos, als eine einheitliche Verb. hierbei nicht erhalten werden konnte. Als der Cyanessigester durch Malonester ersetzt wurde und 144 g Dimethylglycidester auf eine Lsg. von 23 g Na in 250 g A. und 160 g Malonester zur Einw. kamen, bildete sich gemäfs der Gleichung:

$$(CH_3)_2\overline{C\cdot O\cdot C}H\cdot COOC_2H_5 + CHNa(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5ONa + \begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{——}CH\cdot COOC_2H_5\\ \quad\; O\cdot OC\cdot CH\cdot COOC_2H_5\end{array}.$$

4-Methyl-2,3-dicarboxäthylpentanolid-4, $C_{12}H_{18}O_6$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 46°, Kp_{12}. 174°. Beim Kochen mit HCl geht dieses Lakton quantitativ in *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, über:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{——}CH\cdot COOC_2H_5\\ \quad\; O\cdot OC\cdot CH\cdot COOC_2H_5\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{——}CH\cdot COOH\\ \quad\; O\cdot OC\cdot CH_2\end{array} + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure zum Teil *Isocaprolakton*, $C_6H_{10}O_2$, zum Teil *Brensterebinsäure;* Phenylhydrazid der letzteren schm. bei 106°. — Die Verss., den α-Methyl-β,β-dimethylglycidester mit Natriummalonester zu kondensieren, mifslangen sämtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1471—73. [25/6.*].) DÜSTERB.

R. Anschütz und **Alfons Deschauer**, *Umwandlungsreaktionen des Dicarboxyakonitsäuremethylesters.* Der von ANSCHÜTZ (LIEBIGs Ann. **327**. 233; C. **1903**. I. 1406) dargestellte *Dicarboxyakonitsäuremethylester*, $(CH_3\cdot CO_2)_2\cdot CH\cdot C(CO_2CH_3):C(CO_2CH_3)_2$, wird zweckmäfsig aus 1 Mol. Dichloroxalsäureester und 3 Mol. Natriummalonsäureester erhalten; Kristalle aus Methylalkohol u. wenig W., F. 62°. — Als

Nebenprod. entsteht in geringer Menge der *Äthylentricarbonsäuremethylester*, $CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CO_2CH_3)_2$; schm. nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 134 bis 135°; unl. in k. NaOH. — Der dem Akonitsäuremethylester entsprechende Äthylester ließs sich nicht darstellen. — Der Dicarboxyakonitsäuremethylester wird durch Zinkstaub in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade zu dem *Dicarboxytricarballylsäuremethylester* (*s-Propanpentacarbonsäuremethylester*), $CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CO_2CH_3)_2]_2$, reduziert; Tafeln aus Methylalkohol u. wenig W., F. 85—86°; ll. in Bzl., CCl_4, Eg., wl. in Ä., k. A., CS_2, unl. in W.; bei längerem Stehen l. in NaOH. — $Na \cdot C_{19}H_{17}O_{16}$, durch Fällen der mit Na-Methylat versetzten Lsg. des Esters mit Bzl. erhalten. — Derselbe Ester entsteht bei 2-stdg. Kochen von Dichloressigsäuremethylester mit einer Lsg. von Na-Malonsäuremethylester in Methylalkohol; die B. eines Äthylentricarbonsäureesters als Nebenprod. findet hier nicht statt (vgl. dazu PERKIN jun., BISHOP, Proceedings Chem. Soc. **7**. 44). — Bei mehrstündigem Kochen mit der 10-fachen Menge konz. HCl geht der Pentacarbonsäureester in die *Tricarballylsäure*, $C_6H_8O_6$ (SIMPSON, LIEBIGs Ann. **128**. 353) über; F. 157—158°.

Das reine *Na-Salz des Dicarboxyakonitsäuremethylesters*, $Na \cdot C_{13}H_{15}O_{11}$, erhält man durch Fällen der mit Na-Methylat versetzten Lsg. des Esters in Methylalkohol mittels Bzl. in orangegelben, nicht sehr hygroskopischen Kriställchen; ll. in W. u. A., unl. in Bzl., Ä. und Chlf. — Bei 30-stdg. Kochen des Na-Salzes mit trocknem Methylalkohol u. überschüssigem CH_3J oder bei 24-stdg. Kochen der methylalkoh. Lsg. äquivalenter Mengen von Dicarboxyakonitsäuremethylester u. Na-Methylat mit CH_3J entsteht der *α-Methyl-α,α'-dicarboxyakonitsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(CO_2CH_3)_2 \cdot C(CO_2CH_3) : C(CO_2CH_3)_2$; seidenglänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 86°; Kp_{12}. 208 bis 210°; ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in h. W., k. A. u. CS_2. — C_2H_5J und n.-C_3H_7J gaben keine entsprechenden Verbb. — Durch Erwärmen des Methylesters mit der 4-fachen Menge 25%ig. NaOH auf 60—70° bis zur völligen Lsg. wird die *α-Methylakonitsäure*, $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$, erhalten; warzenförmig verwachsene Kristalle aus W., F. 169—172° unter Zers.; l. in W., A., Eg. — $Ag_3 \cdot C_7H_5O_6$. Fast weißes Pulver, färbt sich am Licht allmählich dunkel, verpufft schwach beim Erhitzen. — Bei der Reduktion des Methyldicarboxyakonitsäuremethylesters in Eg. mittels Zinkstaub entsteht der *Methyldicarboxytricarballylsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(CO_2CH_3)_2 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$; durchsichtige Kristalle aus Methylalkohol, F. 58—59,5°; ll. in h. Methylalkohol u. A., Bzl., Chlf., CCl_4; schwerer in Ä., PAe. u. CS_2, unl. in W.; l. in k. NaOH bei längerem Stehen. — $Na \cdot C_{14}H_{19}O_{16}$. Weiß. — Bei 20—30-stündigem Erhitzen des Esters mit ca. 20%ig. HCl werden die beiden *α-Methyltricarballylsäuren*, vom F. 178—180° u. F. 132—134°, $CH_3 \cdot C_6H_7O_6$ (AUWERS, KÖBNER u. MEYENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2890) erhalten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in h. W. trennen lassen. (LIEBIGs Ann. **347**. 1—16. 25/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Liebermann, *Über Xanthophansäure und Glaukophansäure*. (1. Teil.) Als *Xanthophansäure* und *Glaukophansäure* hat CLAISEN, LIEBIGs Ann. **297**. 49, zwei Farbstoffe beschrieben, welche gemeinsam beim Verschmelzen von *Äthoxymethylenacetessigester* mit *Natracetessigester* entstehen, und über deren Konstitution bisher nichts bekannt geworden ist. Aus Gründen, die sich im folgenden ergeben, wird vom Vf. die CLAISENsche Xanthophansäure als *Äthylxanthophansäure*, die CLAISENsche Glaukophansäure als *Äthylglaukophansäure* bezeichnet. Die Elementaranalysen des Vfs. zeigten Übereinstimmung mit den von CLAISEN erhaltenen Resultaten; Vf. hält daraufhin für die Äthylxanthophansäure die von CLAISEN aufgestellte Formel $C_{18}H_{20}O_8$ für nicht unwahrscheinlich, während er sich über die Zus. der Äthylglaukophansäure noch kein bestimmtes Urteil gebildet hat. Wie sich gezeigt hat, entsteht neben Äthylxanthophansäure und Äthylglaukophansäure bei der oben ge-

nannten Rk. noch eine *Verb.* $C_{20}H_{22}O_5$; sie kristallisiert aus Lg. in fast farblosen Nadeln vom F. 97°; ist in Alkali unl. und liefert ein in blaßgelben Nadeln vom F. 178° kristallisierendes *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{26}H_{27}O_4N_2Br$. Alle drei Reaktionsprodd. enthalten Äthoxylgruppen, und zwar die Äthylxanthophansäure unter Zugrundelegung der Formel $C_{18}H_{20}O_5$ deren zwei, die Äthylglaukophansäure unter Zugrundelegung der CLAISENschen Formel $C_{27}H_{26}O_{12}$ annähernd drei, die Verb. $C_{20}H_{22}O_5$ zwei. Das Entäthylierungsprod. der Verb. $C_{20}H_{22}O_5$ bildet farblose Nadeln vom F. 265°; nach der Sublimation zeigt es den F. 280°; seine Lsg. reagiert sauer und wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Durch Verschmelzen von *Methoxymethylenacetessigsäuremethylester* mit *Natracetessigsäuremethylester* erhielt Vf. drei den vorstehend behandelten Verbb. analoge Reaktionsprodd. Die *Methylxanthophansäure*, $C_{16}H_{16}O_8$, kristallisiert aus Bzl. in roten Nadeln oder auch in tiefblaumetallglänzenden Säulen mit Zuschärfungsflächen; sie schm. bei 179°. Die *Methylglaukophansäure*, $C_{24}H_{20}O_{12}$ (?) bildet tiefdunkle Nadeln, F. 206° (Zers.); ihr Na-Salz, $Na \cdot C_{24}H_{19}O_{12}$, zeigt grünblauen Metallglanz. Als drittes Reaktionsprod. wurde eine *Verb.* $C_{18}H_{16}O_5$ erhalten, farblose Nadeln aus Lg., F. 133°, welches in Alkali unl. ist, und bei der Entmethylierung eine farblose, gegen 260° schm. Säure liefert.

Ein für den Abbau der untersuchten Farbstoffe sehr geeignetes Mittel fand Vf. im Magnesiummethylat, $Mg(O \cdot CH_3)_2$. Wirkt dieses auf Methylxanthophansäure ein, so entsteht eine *Verb.* von 57,23% C-, 5,16% H- und 8,8% CH_3-Gehalt; sie bildet gelbliche Nadeln, welche bei 162° unter Zers. schm.; ein daraus darstellbares *p-Bromphenylhydrazon* bildet fast farblose Nadeln, F. 224°, wl. in Eg. Die Verb. vom F. 162° hat also den Charakter eines Ketons. Wird sie mit starkem Kali gekocht, so wird sie weiter abgebaut; es wird eine flüchtige Substanz abgespalten, welche die Jodoformrk. gibt, und deren Natur noch zu erforschen ist, u. als Hauptprod. der Rk. erhält man eine *Verb.* von 56,18% C und 4,52% H und dem Mol.-Gew. 184; diese Verb. wird vom Vf. vorläufig als „Endsäure" bezeichnet. Aus Eg. kristallisiert sie in weißen Nadeln, F. 255° (Zers.), ll. in A., schwerer in Aceton, etwas l. in sd. W., swl. in Bzl., Chlf., Ä. In Alkalien ist sie ll., ihre alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung. Sie bildet ein Bromphenylhydrazon. Wird die Endsäure im Sublimationstiegel erhitzt, so liefert sie unter teilweiser Verkohlung ein Destillat weißer Nadeln, welche als *Resacetophenon*, $(HO)_{2,4}C_6H_3(CO \cdot CH_3)^1$, identifiziert werden konnten.

Unterwirft man Äthylxanthophansäure der Einw. von Magnesiummethylat, so erhält man infolge Austausches von Äthyl gegen Methyl dieselbe Verb. vom F. 162° wie aus Methylxanthophansäure.

Ein solcher Austausch erfolgt auch bei der Rk. zwischen Äthylglaukophansäure und Magnesiummethylat. Man erhält daher auch aus Äthyl- u. Methylglaukophansäure identische Reaktionsprodd. Wird das Glaukophansäuremagnesiummethylatprod. mit Kalilauge zersetzt, so kann man ebenfalls Resacetophenon als Sublimationsprodukt isolieren. Damit sind Xanthophansäure und Glaukophansäure auf einen gemeinsamen Stamm zurückgeführt.

Läßt man auf Äthylxanthophansäure salzsaures Semicarbazid bei Ggw. von Na-Acetat einwirken, so erhält man eine *Verb.* $C_{19}H_{23}O_6N_3$ (farbl. Nadeln, F. 194°), welche aber nicht mehr als Derivat der Äthylxanthophansäure angesehen, sondern von einem Umwandlungsprod. abgeleitet werden muß; es läßt sich nämlich daraus weder das Ausgangsprod. regenerieren, noch zeigt die Verb. mit kons. H_2SO_4 die für Xanthophansäure charakteristische Fluoreszenzrk. Diese Rk. der Xanthophansäure beim Erwärmen mit H_2SO_4 hat schon CLAISEN beobachtet. Das der Rk. zu Grunde liegende Umwandlungsprod. ist vom Vf. jetzt isoliert worden; es ist eine aus Eg. in musivgoldähnlichen Plättchen kristallisierende *Verb.* vom F. 185° und der mut-

mafslichen Formel $C_{14}H_{10}O_7$; sie enthält keine abspaltbaren Alkyle mehr; sie ist unl. in W., l in k. verd. Alkali mit dunkelgelbroter Farbe ohne Fluoreszenz. Durch Bromierung in sd. Eg. läfst sie sich in ein *Bromderivat* von 39,65% C, 1,92% H, 37,1% Br (Kristalle, F. 270—275°) überführen.

Aus Äthyl- oder Methylglaukophansäure kann man mittels verd. HNO_3 ein charakteristisches Zersetzungsprod. erhalten. Es kristallisiert aus Chlf. in gelblichen Nadeln, die sich bei 170° bräunen und bei 194° schmelzen. Die *Verb.* ist N-frei, enthält ca. 62,2% C, 4,9% H; sie scheint der Glaukophansäure noch nahe zu stehen; denn sie löst sich in kons. H_2SO_4 noch wie diese mit tiefblauer Farbe und gibt beim Kochen mit Eg. + Na-Acetat eine blaue Lsg., welche der des glaukophansauren Na ähnlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2071—88. 16/6. [28/5.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Emil Fischer u. **Emil Abderhalden**, *Bildung von Dipeptiden bei der Hydrolyse der Proteïne.* Wie Vff. früher schon nachgewiesen haben, entsteht bei der partiellen Hydrolyse des Seidenfibroins mit k. Schwefel- oder Salzsäure in reichlicher Menge ein Dipeptid des Glykokolls und d-Alanins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 752; C. **1906**. I. 1003). Der Nachweis erfolgte in Form des Anhydrids des genannten Peptids. In gleicher Weise konnte aus Seidenfibroin ein zweites Peptid, bestehend aus Glykokoll und Tyrosin, gewonnen werden. Dessen Anhydrid fand sich in der Mutterlauge der Glycylalaninanhydridabscheidung. Aus h. W. kristallisiert es meist in stern- oder kugelförmig vereinigten Nadeln. F. 278—283° (korr.) unter Zers. Das Prod. gab MILLONs Rk. und bei der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure im eingeschlossenen Rohr Glykokoll u. Tyrosin. D^{20}. +123,3° in wss. Ammoniak. Eine Vergleichung mit einem aus Chloracetyl-l-tyrosinester dargestellten Glycyltyrosinanhydrid ergab eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Verbb. Das Gleiche war der Fall mit einem nach gleicher Methode aus Elastin gewonnenen Anhydrid, welches aus Glykokoll u. Leucin bestand. F. gegen 253°, D^{20}. +29,2°. Das gewonnene Glycyl-l-leucinanhydrid schied sich zunächst gallertig aus. Aus h. Aceton oder h. A. umkristallisiert, zeigte es u. Mk. an einzelnen Stellen äufserst feine, biegsame Nädelchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2315—20. 7/7. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Georges Tanret, *Melezitose und Turanose.* (Vgl. ALEKHINE, Ann. Chim. Phys. [6] **18**. 532; C. **90**. I. 110.) Die Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, zerfällt bei der Hydrolyse durch verd. Mineralsäuren in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Lävulose, bei der gemäfsigten Hydrolyse durch verd. Essigsäure in 1 Mol. Glucose u. 1 Mol. Turanose. Zur Darst. der Turanose erhitzt man Melezitose mit 20%ig. Essigsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade, entfernt die S. durch Ausschütteln mit Ä., vergärt die gebildete Glucose durch Hefe, behandelt den resultierenden Sirup mit einem k. Gemisch von absol. A. und Ä. zur Entfernung des Glycerins und der gebildeten Fettsäuren und nimmt ihn dann in sd. absol. A. auf. Beim Erkalten der alkoh. Lsg. scheidet sich die Turanose in mkr., runden, durchscheinenden, stark hygroskopischen Körnern von der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 0{,}5\,C_2H_5OH$ aus. Dieses Alkoholat schm. bei 60 bis 65° und bläht sich bei 100° unter Verlust des A. auf; $[\alpha]_D$ = +71°8′ (in 5 bis 10%ig. wss. Lsg., ohne Multirotation, berechnet auf alkoholfreies Prod.), Reduktionsvermögen = 60 (Glucose = 100). Spaltet sich unter dem Einfluſs von verd. Mineralsäuren in je 1 Mol. Glucose und Lävulose, wird von Emulsin, Diastase, Hefesaft, Aspergillusmaceration nicht, von Bierhefe nur äufserst langsam angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1424—26. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

B. Tollens, *Über das Verhalten der Stärke bei der Hydrolyse mit ziemlich kon-*

zentrierter Schwefelsäure. Bei ihrer Unters. über die Kohlehydrate der Flechten haben ULANDER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 401; C. **1906**. I. 860) die Hydrolyse teils durch 5—6-stdg. Erhitzen mit 5—6%ig. H_2SO_4, teils durch 10—12-stdg. Erhitzen mit 6—7%ig. H_2SO_4 bewirkt; die schwerer aufschließbaren Materialien (Cladonia u. einige andere Flechten) hatten hierbei, neben weniger Glucose, viel *d*-Mannose u. *d*-Galaktose, die leicht aufschließbaren Arten, z. B. Cetraria, dagegen hauptsächlich *d*-Glucose ergeben. — Den längst bekannten Umwandlungen der Glykosen unter der Einw. von Alkalien haben sich nun neuerdings Beobachtungen angereiht, aus denen hervorgeht, daß auch SS. in ähnlichem Sinne wirken können; so stellte OST (Z. f. angew. Ch. **18**. 1170; C. **1905**. II. 616) fest, daß Glucose bei längerem Digerieren mit k. konz. H_2SO_4 erhebliche Mengen Fruktose liefert. — Es schien deshalb nicht ganz unmöglich, daß die bei der energischeren Hydrolyse des Flechtenmaterials beobachteten Kohlehydrate aus primär entstandener Glucose hervorgegangen waren. — Diese Befürchtung erwies sich jedoch nicht als gerechtfertigt. Reine *Glucose* ließ sich durch SS. nicht in *Mannose* oder *Galaktose* überführen (die erhaltene Fl. gab aber die SELIWANOWsche Rk. sehr deutlich, enthielt also *Fruktose* und Zers.-Prodd. derselben, wie Oxymethylfurol); ebensowenig lieferte die *Kartoffelstärke*, aus welcher sich mit schwachen SS. ausschließlich *Glucose* bildet, bei Anwendung ziemlich starker H_2SO_4 sicher nachweisbare Mengen der gesuchten Kohlehydrate. — Vf. schließt hieraus, daß die aus Cladonia und anderen Flechten gewonnenen erheblichen Mengen Mannose und Galaktose nicht aus Glucose, sondern durch Hydrolyse der Hemicellulosen *Mannan* und *Galaktan* entstanden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2190—93. 7/7. [7/6.]; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 664—69. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

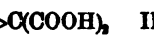
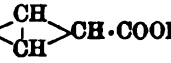
Armand Gautier, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf und von Wasserstoff auf Kohlensäure bei Rotglut. Anwendung dieser Reaktionen zum Studium der vulkanischen Erscheinungen* (vgl. S. 403). Läßt man CO u. Wasserdampf, letzteren im Überschuß, bei lebhafter Rotglut (1200—1250°) aufeinander einwirken, so wird der H des H_2O unter B. eines nahezu gleich großen Vol. CO_2 in Freiheit gesetzt. Die Rk.: $3CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2 + CO$ kommt zum Stillstand, sobald das Vol. des gebildeten H etwa das Doppelte des Vol. des vorhandenen CO erreicht hat. Das nach beendigter Rk. vorhandene W. enthält keinen Formaldehyd, aber Spuren von Ameisensäure. — Erreicht das Vol. des in der obigen Rk. gebildeten H das Doppelte des vorhandenen CO, so tritt die umgekehrte Rk.: $CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2$ ein, die wiederum zum Stillstand kommt, sobald das Vol. des gebildeten CO die Hälfte des vorhandenen H erreicht hat. Der Gleichgewichtszustand dieser beiden Rkk. wird durch die beiden folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

$$3CO + 3H_2O = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2,$$
$$3CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2.$$

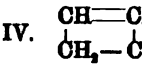
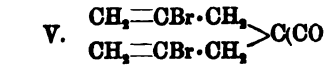
Die Rkk. erklären die Ggw. von Ameisensäure in den Eruptivgasen u. einigen Wässern gleichen Ursprungs und machen die Tatsache verständlich, daß sich CO, CO_2, H u. H_2O stets zusammen in den vulkanischen Gasen vorfinden. Diese Rkk. komplizieren sich aber durch die Ggw. von Ferrosalzen in den Gesteinen, insofern als die Ferrosalze das W. unter B. von Peroxyden und H zers. Dort, wo der H im Überschuß ist, wird er die Peroxyde zu Protoxyd oder Metall reduzieren und außerdem mit der CO_2 unter B. von W. und CO reagieren. Andererseits wird das W. dort, wo es im Überschuß vorhanden ist, bei Rotglut die Protoxyde in Peroxyde oder salzbildende Oxyde, die Ferrosilikate in Ferrisilikate u. das CO in CO_2 verwandeln. (C. r. d. l'Acad. der sciences **142**. 1382—87. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. A. Muller, *Über die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure.* Die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure kann nur aus ihrer Verbrennungswärme berechnet werden. 1 g $H_2FeCO(CN)_5 \cdot 5H_2O$ ergab in der kalorimetrischen Bombe im Mittel aus 7 Verss. die Verbrennungswärme 3449 kal.; die molekulare Verbrennungswärme beträgt dann bei konstantem Volumen 809800 kal. und bei konstantem Druck 808900 kal. Bezeichnet man die Hydratationswärme der wasserfreien S. mit x, so berechnet sich die Bildungswärme der reinen S. $H_2FeCO(CN)_5$ aus den Elementen zu $-(48600 + x)$ kal.; diese ist also weniger endothermisch als die Ferrocyanwasserstoffsäure, deren Bildungswärme nach BERTHELOT — 122000 kal. beträgt. Andererseits ist bekannt, daſs der saure Charakter der Ferrocyanwasserstoffsäure durch den Ersatz von HCN durch CO nicht verändert wird (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 962; C. **1900**. I. 174). (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1516—17. [25/6.*].) SACKUR.

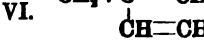
William Henry Perkin jun. und **John Lionel Simonsen**, *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriummalonester.* Es ist früher gezeigt worden (Proceedings Chem. Soc. **21**. 256; C. **1906**. I. 229), daſs *Tribrompropan*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, mit Natriummalonester unter B. eines *Esters* $C_{10}H_{15}O_3Br$ reagiert. Dieser Ester liefert mit alkoh. KOH eine *S.* $C_4H_4(COOH)_2$ die beim Erhitzen CO_2 abspaltet u. in die entsprechende *einbasische S.* $C_4H_5(COOH)$ übergeht. Da beide SS. Brom nicht entfärben und von Permanganat nur sehr langsam oxydiert werden, sind sie als *Dicyklobutan*derivate von den Formeln I. u. II. aufgefaſst worden. Die nähere Unters. der Ester dieser SS. u. die Best. der magnetischen Drehung hat nun jedoch ergeben, daſs diese Formeln nicht richtig sein können, sondern die Verbb. sich von einer ungesättigten, geschlossenen Kette ableiten. Die Vff. halten für die einbasische S. eine der beiden Formeln III. u. IV. für richtig, doch lieſs sich bisher noch kein

I. II.  III. 

Beweis erbringen. Auſser dem schon erwähnten Bromester entsteht bei der Einw. von Tribrompropan auf Natriummalonester noch ein *Ester* $C_{12}H_{16}O_4Br_2$, der die Konstitution V. oder eine ähnliche besitzt. Dieser Ester liefert mit alkoh. KOH

IV.  V. 

eine S. die wahrscheinlich die Konstitution VI. hat und der Pseudophenylessigsäure ähnelt. Sie entfärbt augenblicklich Permanganat und geht beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit SS. durch molekulare Umlagerung quantitativ in *m-Tolyl-*

VI.  VII.

säure über. Sie wird deshalb als *Pseudo-m-tolylsäure* bezeichnet. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 133—34. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

M. Stoecker u. **F. Krafft**, *Über Oxydation von Diphenyldiselenid.* Die *Selensäure*, H_2SeO_4, läſst sich im Vakuum des Kathodenlichts glatt rektifizieren: Kp_0. (Steighöhe der Dämpfe 85 mm) 172°; die in der Vorlage groſskristallinisch erstarrte M. schm. bei 61—62°. — Auch *Schwefelsäure* kann unter diesen Bedingungen leicht fast vollkommen (bis 99,88%) von W. befreit werden, doch muſs man, da diese S. (Kp_0. 145—146°) schon bei tiefen Temperaturen eine erhebliche Dampftension besitzt, für gute Kühlung der Vorlage und Schutz der Luftpumpe durch Zwischen-

schalten von Kalk sorgen. — Bei Verss., die Phenylselenosäure, $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot OH$, aus Bzl. und H_2SeO_4 darzustellen, gelingt es nur schwer, ein einheitliches und beständiges Produkt zu erhalten; auch vom *Diphenylselenon*, $(C_6H_5)_2SeO_2$, führt kein einfacher Weg zu der gesuchten S. — Phosphorsäurechloride entziehen dem Selenon sehr leicht Sauerstoff; *Diphenylselenid*, $(C_6H_5)_2Se$, entsteht, wenn man die Dämpfe des PCl_5 nur langsam u. unter starker Kühlung reagieren läfst, *Dichlorphenylselenid*, $(C_6H_4Cl)_2Se$, bildet sich dagegen, wenn man PCl_5 anfangs unter Mäfsigung der Rk., schliefslich aber 2 Stdn. bei 140° einwirken läfst. Kristallinische M.; F. 95°; Kp_{18}. 212°.

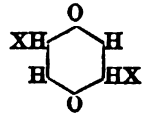
Wie bekannt, wird freies Selen von HNO_3 nur bis zur selenigen S., von Chlorwasser aber bis zu Selensäure oxydiert; ganz analog erhält man aus *Diphenyldiselenid* die Verbb. $C_6H_5 \cdot SeO \cdot OH$ u. $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot OH$. Aus einer Lsg. des Diselenids in 40 Tln. HNO_3 der D. 1,4 scheiden sich unter NO-Entw. Nadeln des *Phenylselenoniumnitrats*, $C_6H_5 \cdot Se^{IV}(OH)_2 \cdot NO_3$, ab, die bei 112° schm. und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Nimmt man das Salz in wenig W. auf, neutralisiert mit NH_3 und gibt $AgNO_3$ hinzu, so fällt das Ag-Salz, $C_6H_5SeO \cdot OAg$, der *phenylselenigen Säure* als kristallinischer Nd. aus; beim Schütteln der wss. Suspension mit $BaCl_2$, Abfiltrieren und Einengen scheidet sich das Ba-Salz, $(C_6H_5 \cdot SeO_2)_2Ba$, in Blättchen ab. — Die freie S. läfst sich aus dem Ag-Salz durch 3-stdg. Schütteln mit der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. HCl, nicht aber durch Zerlegen mit H_2S, darstellen, da in letzterem Fall Rückbildung von Diphenyldiselenid u. Schwefelabscheidung eintritt. — Aus der eingeengten wss. Lsg. kristallisiert die S. als *Hydrat*, $C_6H_5 \cdot SeO_2H + H_2O = C_6H_5 \cdot Se^{IV}(OH)_3$, aus, das nach vorangehendem Erweichen bei 122—124° schm. und bei 3-stdg. Erhitzen unter 15 mm Druck auf 100—130° die eigentliche phenylselenige S. liefert, die, rasch erhitzt, gegen 170° unter Zers. schm. — Bei Reduktion mit Zn + HCl entsteht das ölige *Phenylselenhydrat*, $C_6H_5 \cdot SeH$, vom Kp. 183°, das sich an der Luft zum Diselenid oxydiert. — Durch Einleiten von Chlor in eine 50° w. wss. Suspension des letzteren bis zur Lsg., Filtrieren, Absättigen der HCl mit Ag_2O und Einengen des Filtrats im Vakuum erhält man phenylselensaures Silber in Kristallen, die, unter 10 mm Druck bei 130° getrocknet, die Zus. $C_6H_5 \cdot SeO_2Ag$ haben und in wasserfreiem Zustande sehr leicht verpuffen. — Ba-Salz, $(C_6H_5 \cdot SeO_2)_2Ba$. Blättchen. — Da die *Phenylselenosäure* von H_2S nicht reduziert wird, kann man sie durch Zerlegen des Ag-Salzes mit diesem Agens gewinnen. Sie hinterbleibt beim Verdunsten der wss. Lsg. im Vakuum als sehr hygroskopische kristallin. M., die sich bei 105° trocknen läfst, bei 180—190° aber verpufft, wobei sich hauptsächlich Diphenyldiselenid und -selenid, sowie freies Se bilden; an feuchter Luft geht sie in das in glänzenden Prismen kristallisierende Hydrat über; mit starker HCl entwickelt sie Chlor; bei längerer Belichtung rötet sie sich unter Ausscheidung von Selen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2197—2201. 7/7. [8/6.] Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) STELZNER.

Giovanni Pellini, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen.* Trotz der vielen Analogien des Tellurs mit Schwefel u. Selen ist bekanntlich doch die Stellung des Te im periodischen System in der sechsten Gruppe noch nicht sicher gestellt, besonders im Hinblick auf neuere Atomgewichtsbestst., die den Wert 127,6 ergeben hatten, wie auch in kristallographischer Hinsicht. Vf. hat daher an Hand der Phasenregel die Löslichkeit von Mischkristallen von *Diphenyldibromtellurid* u. *-dibromselenid*, zuerst von KRAFFT und LIONS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1768; C. **94**. II. 369) dargestellt, geprüft. Nach BILLOWS (Rivista di mineralogia e cristallografia ital. **28**. 33) ist $(C_6H_5)_2TeBr_2$ dimorph und kristallisiert aus CS_2 im dimetrischen, aus Bzl. im triklinen System; die aus CS_2 erhaltenen schwefelgelben Kristalle behalten ihren Glanz beim Liegen an der Luft, während

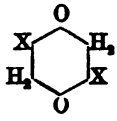
die aus Bzl. an der Luft opak werden. $(C_6H_5)_2SeBr_2$ bildet rote, luftbeständige, glänzende Kristalle, die sowohl aus CS_2, wie aus Bzl. trimetrisch kristallisieren. Man kann leicht Mischkristalle mit dazwischen liegender Färbung erhalten, die auch nach der Analyse beide Elemente enthielten. K. gesättigte Lsgg. der beiden Verbb. wurden miteinander in verschiedenen Verhältnissen vermischt und dann bei konstanter Temperatur (21°) in einem Thermostaten verdampfen gelassen. Nach häufigem Durchschütteln wurde dann nach mehreren Tagen das Verhältnis der Komponenten in einem Teil der Lsgg. bestimmt. Bei der Ermittlung des Se u. Te benutzte Vf. die früher (Gaz. chim. ital. **35**. I. 514; C. **1905**. II. 354) angegebenen Methoden. Die graphisch wiedergegebenen Zahlen lieferten eine Figur, völlig analog dem Typus IV von Roozeboom (Z. f. physik. Ch. **8**. 525). Die Reihe der Mischkristalle zeigt eine Lücke zwischen 51,18 bis ±94,25. Die erste Art von Mischkristallen (0 bis 51,18% der Selenverb.) gehört dem triklinen System, dem Typus der Tellurverb., an, die zweite, beschränktere Reihe (94,25—100%) dem trimetrischen, dem Typus der Selenverb. Unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen ergab sich also ein ziemlich deutlicher Isomorphismus. Das Tellur ist danach in komplexen Verbb. isodimorph mit Selen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 629—37. 2/6. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

Hugo Kauffmann, *Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.* In einer gleichbetitelten Abhandlung hatte Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546) die Ansicht ausgesprochen, daſs die *Theorie der Farbe* organischer Verbb. auf Grund seiner Beobachtungen an Nitrokörpern u. aci-Nitrophenoläthern modifiziert werden müsse. Vf. verteidigt nun die ältere Auxochromtheorie gegenüber der Hantzschschen Chinontheorie. Hantzschs Ansicht, daſs alle konstitutiv unveränderlichen, echten, aromatischen Nitroderivate farblos sind, ist nach dem Vf. unzutreffend. Vf. hat den *Mononitrohydrochinondimethyläther* durch Nitrieren von Hydrochinondimethyläther gewonnen und an ihm eine unveränderliche intensiv gelbe Färbung konstatiert. Ferner sprechen gegen Hantzschs Anschauung die Dialphyl- u. Diarylnitraniline, welche gelb bis rot gefärbt sind; auch Nitroderivate von Chrysen, Pyren und Stilben sind gelb; ebenso die meisten Jodnitrobenzole.

Freies Hydroxyl wirkt etwas weniger auxochrom als Methoxyl. Hiernach müſste ein freies Phenol etwas weniger gefärbt sein als seine Äther; aber das Gegenteil ist der Fall. Zur Erklärung nimmt Vf. in Übereinstimmung mit Hantzsch an, daſs in dem gefärbten Phenol eine feste Lsg. einer stärker gefärbten Modifikation in an sich wenig gefärbten Phenol vorliegt. Daſs die Nitrophenolsalze sich von der aci-Form ableiten, hält Vf. für möglich, macht aber darauf aufmerksam, daſs die Gleichheit von Farbe u. Farbintensität bei Stoffen, die keinen ausgesprochenen Absorptionsstreifen, sondern nur einseitige Absorption aufweisen, noch ein höchst unsicheres Kriterium der Konstitution bildet. Die Absorption zieht sich bei solchen Stoffen oft weit ins Ultraviolett, und erst, wenn auch in diesem Spektralbezirk keine wesentlichen Unterschiede auftreten, kann man auf die Identität der Konstitution schlieſsen.

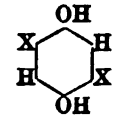


farbig, stabil



farbig, labil

Chinondihydro-p-dicarbonsäureester.



farblos, labil

Hydrochinon-p-dicarbonsäureester.

An die von Hantzsch und Herrmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2810) ver-

tretene Auffassung über die Struktur gewisser Derivate des Succinylobernsteinsäureesters war von HANTZSCH als Beleg für die Chinontheorie erinnert worden. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daſs von den HANTZSCH-HERRMANNschen Formeln überhaupt keine chinoid ist, obgleich die Autoren die beiden ersteren für Chinone ansprechen. Auch die von HANTZSCH und HERRMANN (l. c.) vorgeschlagene Ketoformel des Succinylobernsteinsäureesters ist nicht chinoid.

Vf. kommt zu dem Resultat, daſs die Chinontheorie in manchen Fällen zutreffend sein mag; in der Hauptsache bleibt die Auxochromtheorie bestehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1959—66. 16/6. [4/5.] Stuttgart. Lab. d. techn. Hochsch.) PRAGER.

H. Schäfer und **B. Tollens**, *Über die Bildung von Basen aus Acetophenon, Formaldehyd und Chlorammonium.* Die *Kondensation von Acetophenon mit Formaldehyd* gelingt weder bei Ggw. von Kalk oder Baryt, noch bei Zusatz von HCl; unter Anwendung von Salmiak erhält man dagegen, neben öligem Phenylvinylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$, kristallisierte Stoffe, die VAN MARLE u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1351; C. **1903**. I. 1299) für Methylolderivate des Acetophenons hielten, die aber in Wirklichkeit, wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1435; C. **1904**. I. 1343) schon kurz mitteilten, Phenacylomethylderivate des Salmiaks sind. Hauptprod. ist das nach der Gleichung:

$$3C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + 3CH_2O + NH_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N \cdot HCl + 3H_2O$$

sich bildende *symm. Triphenacylomethylaminchlorhydrat*, das man am besten durch 1-stdg. Erwärmen von 25 g Acetophenon mit 7,5 g sublimiertem Salmiakpulver und 37,5 g 33%ig. Formaldehydlsg. im Wasserbade darstellt; das Rohprod. wird mit W. verrührt, mit Ä. durchgeschüttelt und mit k. Chlf. extrahiert. So gelingt die schwierige Entfernung kohlenstoffärmerer Beimengungen (vgl. weiter unten) relativ am besten. Man erhält das Chlorhydrat nach wiederholtem Umlösen aus A. schliefslich als kristallinische M. (u. Mk. gut polarisierende Nadeln) vom F. 200 bis 201°; swl. in W., leichter in A. und Bzl.; sll. in Chlf. — Die *freie Base* $C_{27}H_{27}O_3N$ fällt aus A. in flachen, monoklinen Nadeln aus, die in W. kaum, in Chlf. und w. A. aber ll. sind; vom Ä. wird die noch ölige Base leicht, die kristallisierte jedoch schwer aufgenommen; die lufttrockene Verb. scheint $^1/_2$ Mol. W. zu enthalten. — Das Sulfat, $(C_{27}H_{27}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4$, kristallisiert weniger deutlich als das Chlorhydrat und schm. bei 180—181°. — Nitrat, $C_{27}H_{27}O_3N \cdot HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Mkr. Nadeln; F. 142—143°; wl. in W., Ä.; in A. leichter l. als das Chlorhydrat und Sulfat. — Pt-Salz, $(C_{27}H_{27}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dunkelgelber, kristallinischer Nd.; F. 207°. — Hydroxylamin wirkt auf das Chlorhydrat unter Abspaltung von NH_3 und *Zimtaldehyd* (?) ein; auch eine bei 228° schm. Substanz entsteht hierbei, allerdings nur selten. — Mit Phenylhydrazin bildet sich bei 60—70° das *Phenylvinylketonphenylhydrazon*, $(C_6H_5)(CH_2 : CH)C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$; monokline Nadeln (u. Mk. dicke, gelbe Prismen) aus A.; F. 152—153°; sl. in A., Ä., Lg., leichter in Bzl.; sll. in Chlf.; die verd. Lsgg. in Ä., Lg., Bzl. fluoreszieren tief blau, während die alkoh. Lsg. grünblaue Fluoreszenz zeigt. — Das *Phenylvinylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$, selbst entsteht beim Destillieren des Triphenacylomethylaminchlorhydrats oder auch des noch Diphenacylomethylamin (s. unten) enthaltenden Rohprod. als scharf riechendes Öl, welches sich am Licht rasch zu einer hornartigen M. polymerisiert; mit Brom liefert es rhombische Kristalle eines *Dibromids* und mit Phenylhydrazin das schon erwähnte Phenylhydrazon. — Verss., in das Keton gleichzeitig Brom und den Phenylhydrazinrest einzuführen; schlugen fehl; bei der Einw. von Brom auf das Phenylhydrazon entstanden Kristalle, deren Zus. der erwarteten Verb. $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ nicht entsprach, und andererseits lieferte die Umsetzung des Dibromids mit Phenylhydrazin, neben bei 208—209° schm. Phenylhydrazinbrom-

hydrat, nur kleine Mengen von Kristallen (F. 43—44°), für welche aus der Analyse keine bestimmte Formel abgeleitet werden konnte. — Das schon erwähnte *symm. Diphenacylomethylamin*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$, ist eines der Zwischenprodd. bei der Umwandlung des Triphenacylomethylamins in das Phenylvinylketon und entsteht aus ersterem durch Abspaltung von nur 1 Mol. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$; es findet sich — neben anderen Prodd. — im Rückstand von der Behandlung des Triketons mit Wasserdampf; sein Pt-Salz, $(C_{16}H_{19}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei ca. 155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2181—89. 7/7. [7/6.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab. der Univ.) STELZNER.

G. Sani, *Einwirkung von Benzylamin auf α-Äthylcrotonat.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 2 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. α-Äthylcrotonat und absol. A. in Einschmelzröhren auf 150° entsteht das *Benzylamid* der *Benzylaminobuttersäure*, $CH_3CH(NHC_7H_7)CH_2CONHC_7H_7$. Aus A. und Ä. glänzende, trimetrische (ARTINI) Kristalle, F. 115—116°. $a : b : c = 1{,}1113 : 1 : 0{,}4774$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {101}. Durch Verseifung mit Barytwasser läfst sich der selbst in Amidform enthaltene Benzylaminrest nicht abspalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 645—46. 2/6. Perugia. Agrikulturchem. Lab. des k. höheren Inst.) ROTH-Cöthen.

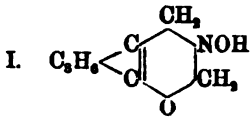
Frederick Peacock Leach, *Einige neue Derivate des Pinens.* Behandelt man *Pinennitrosochlorid* mit alkoh. KCN-Lsg., so entsteht eine *Verb.* $C_{12}H_{17}O_3N_3$, die von h., kons. HNO_3 ohne Veränderung gelöst wird. Bei der Reduktion mit Zink und Eg. wird CO_2 und NH_3 abgespalten, und es entsteht eine *Verb.* $C_{11}H_{18}ON_2$. Nach ihrem Verhalten gegen salpetrige S. ist diese Verb. höchstwahrscheinlich ein *ψ*-Carbamid, denn sie liefert ein wohl kristallisiertes *Nitrosoderivat*, aus dem durch Reduktion das entsprechende *ψ-Semicarbasid* entsteht. Das aus diesem entstehende *Benzal-ψ-semicarbason* hat die Zus. $C_{18}H_{20}ON_3$. Erhitzt man die Verb. $C_{12}H_{17}O_3N_3$ mit kons. H_2SO_4, so spaltet sie CO_2 und NH_3 ab und liefert eine *Base* $C_{10}H_{18}ON_2$. Diese Verb. ist amphoter u. scheint ein Aminoxim zu sein. Sie entsteht auch aus Pinennitrosochlorid durch Einw. von NH_3. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 137. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

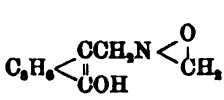
Martin Freund, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Tetraphenylmethan.* Im Anschluſs an seine Verss. über die Rk. zwischen Methylviolett und Benzylmagnesiumchlorid hat Vf. auch das *Verhalten des Triphenylmethylbromids gegen Alkylmagnesiumsalze* studiert; hierbei bilden sich neben *Triphenylmethylperoxyd*, $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$, kleine Mengen *Tetraphenylmethan*, $C(C_6H_5)_4$. Dieses Resultat hat Vf. bereits am 30. Mai 1905 der Chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a/M., mitgeteilt; das Ref. über diese Verss. (Chem.-Ztg. **1905**. 760) haben GOMBERG u. CONE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1461; C. **1906**. I. 1742) jedoch anscheinend übersehen, da sie die Beobachtungen des Vfs. nicht erwähnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2237—38. 7/7. [14/6.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. des Physikal. Vereins u. d. Akad.) STELZNER.

Tiffeneau, *Über die Wanderungen der Phenylgruppen bei den Halohydrinen und den α-Glykolen.* Im Anschluſs an seine Arbeiten über die Wanderung der Phenylgruppe bei der Umwandlung der Halohydrine in Aldehyde oder Ketone hat Vf. nunmehr auch die Umwandlung der korrespondierenden Glykole studiert. Während sich asymm. Diphenylglykoljodhydrin, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2J$, in Desoxybenzoin umlagert (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1506; C. **1902**. II. 361), verwandelt sich das *asymm. Diphenylglykol*, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2OH$, F. 120—121°, erhalten aus C_6H_5MgBr und Glykolsäureäthylester, beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 fast voll-

ständig in *Diphenylacetaldehyd*, dessen Semicarbazon bei 161° schm. — *Phenylglykol* und dessen *Jodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, verwandeln sich beide in *Phenylacetaldehyd*, jedoch ist nur im letzteren Falle diese Umwandlung von einer Wanderung der Phenylgruppe begleitet. — Das *Jodhydrin des symm. Methylphenylglykols* verwandelt sich unter Wanderung der Phenylgruppe in *Hydratropaaldehyd*, während das *symm. Methylphenylglykol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ (ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 710) beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 quantitativ in *Phenylaceton*, F. des Semicarbazons 197°, übergeht, ohne daſs eine Wanderung der Phenylgruppe erfolgt. — Die Umwandlung der α-Glykole unterscheidet sich von derjenigen der korrespondierenden Jodhydrine dadurch, daſs der Austritt des H_2O bei den ersteren neben der C_6H_5-Gruppe erfolgt, während bei den Jodhydrinen die der C_6H_5-Gruppe benachbarte OH-Gruppe unversehrt bleibt. Dementsprechend erfolgt die Umwandlung des *Hydrobensoins* unter Wanderung der Phenylgruppe, wie bei den Jodhydrinen, weil eine der beiden OH-Gruppen stets neben einer C_6H_5-Gruppe erhalten bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1537—39. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Mario Betti, *Über die Reaktion zwischen β-Naphtol, Formaldehyd und Hydroxylamin.* I. Teil. Während β-Naphtol, Formaldehyd und NH_3 tertiäres *Trinaphtomethylenamin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_3N$, liefern (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **34**. I. 212; C. **1904**. I. 1522), entsteht bei Ersatz des NH_3 durch NH_2OH, wie in früheren Rkk. (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **30**. II. 310; **31**. II. 173; **33**. I. 17; C. **1900**. II. 1178; **1901**. II. 347. 1010; **1903**. I. 925), eine *Verb.* $C_{11}H_{11}O_2N$, der bei ihrer geringen Beständigkeit von den zwei möglichen Formeln I. u. II. die letztere zukommt.

I. 

II. 

Experimenteller Teil. Zu einer Lsg. von 14,4 g β-Naphtol in 130 ccm A. fügt man 18 g einer wss. 40%ig. Formaldehydlsg. und darauf 10,45 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm n. NaOH. Aus A., Bzl. oder Chlf. Nadeln, F. 149° unter Zers., swl. in Lg., l. in verd. NaOH. Die k., alkoh. Lsg. gibt mit wss. $FeCl_3$-Lsg. eine intensive rotbraune Färbung. In neutraler oder auch alkal. Lsg. entstehen aufserdem gröfsere Mengen von *Methylendinaphtol*, $(C_{10}H_6OH)_2CH_2$, F. 205°, neben Spuren einer gelben *Verb.*, F. gegen 225°, fast unl. in allen Solvenzien. In alkoh. Lsg. geht das Kondensationsprod., F. 149°, bei mehrwöchentlichem Stehen im Dunkeln oder schneller beim Kochen in das *Dinaphtomethylenhydroxylamin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_2NOH$, über, gelbe, glänzende Nädelchen, F. 227° unter Zers., swl. in den üblichen, organischen Solvenzien, etwas l. in Eg. u. Amylalkohol, zll. in NaOH, daraus durch CO_2 oder HCl ausfällbar. Beim Kochen mit 20%ig. HCl (u. ebenso mit Eg.), liefert die Verb., F. 149°, das *Chlorhydrat des Dinaphtomethylenhydroxylamins*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_2NOH \cdot HCl$, Kristallpulver, F. über 200°, während bei mehrtägigem Stehen in NaOH-Lsg. sich beim Sättigen mit CO_2 *Methylendinaphtol* sowie *Dinaphtomethylenhydroxylamin* nachweisen liefsen. — *Acetylprod.*, $C_{10}H_5(OCOCH_3) \cdot C_2H_4ON$. B. bei ganz kurzem Kochen der Verb., F. 149°, in wenig Acetanhydrid. Aus sd. A. farblose, dicke Prismen, F. 130°. Mol.-Gew., gef. kryoskopisch in Eg. 245, ber. für $C_{14}H_{13}O_3N$ 243. Liefs sich in alkoh. Lsg. durch NaOH in die Verb., F. 149°, zurückführen. Bei Einw. von C_6H_5COCl auf die fast farblose Lsg. der Verb., F. 149°, in 20%ig. NaOH entsteht das *Dibenzoylnaphtomethylenhydroxylamin*, $C_{10}H_6(OCOC_6H_5)CH_2N(OH)(COC_6H_5)$, aus A. + Bzl. völlig farblose, grofse rhomboedrische Kristalle, die am Sonnenlicht sich sehr schnell gelb färben, F. 177°.

Teil II. Reduktion des Hydroxylaminderivats. Naphtomethylen-

amin und die entsprechenden sekundären und tertiären Basen. *Naphtomethylenamin*, $C_{10}H_6(OH)CH_2NH_2$. B. Zu einer Lsg. von 4 g des rohen Rk.-Prod. von β-Naphtol, Formaldehyd und Hydroxylamin in 100 ccm A. fügt man 4 ccm konz. HCl u. dann etwa 20 ccm W. u. Zinkpulver im Überschufs (Ausbeute etwa 80% der theoretischen Menge). Die über das Chlorhydrat, $C_{10}H_6(OH)CH_2NH_2HCl$, weifse Nädelchen, F. 226—227° unter Zers., gereinigte Base, aus Lg. farblose Blättchen, F. 115—116°, färbt sich an der Luft, besonders in alkal. Lsg., leicht rot. — *Dinaphtomethylenamin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]NH$. B. aus 7 g des roten Kondensationsprod. in etwa 80 ccm A., überschüssigem Zinkpulver u. 10 ccm konz. HCl in Form des Chlorhydrats, $C_{22}H_{20}O_2NCl$, aus sd. A. farblose, rhomboedrische Kristalle, F. 220° unter Zers. Die freie Base $C_{22}H_{19}O_2N$ bildet weifse, lange, prismatische Nadeln, F. 163°. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 388—401. 14/6. 1906. [Sept. 1905.] Florenz. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Paul Engels und **William Henry Perkin jun.**, *Brasilin und Hämatoxylin. VII. Teil. Einige Derivate des Brasileïns. Brasileïn*, $C_{16}H_{12}O_5$, ist der Farbstoff, der entsteht, wenn Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, in alkal. Lsg. durch die Luft oxydiert wird. Wird Brasileïn mit einem grofsen Überschufs Methylsulfat und KOH behandelt, so liefert es *Trimethylbrasileïn*, $C_{16}H_9(OCH_3)_3O_5$. Diese Verb. verbindet sich mit Ameisensäure zu *Trimethylbrasileïnameisensäure*, die sich beim Behandeln mit A. wieder in die Komponenten zers. Löst man Trimethylbrasileïn in konz. H_2SO_4, so entsteht anscheinend *Trimethylisobrasileïnsulfat*. Beim Stehen mit einer alkoh. Lsg. von Hydroxylamin liefert es *Trimethylbrasileïnhydroxylamin*, $C_{16}H_9(OCH_3)_3O_5$, NH_2OH, das beim Stehen mit verd. in Alkali in eine neutrale Substanz u. Trimethylbrasileïn zerfällt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 132—33. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

C. Loring Jackson und **Latham Clarke**, *Über die Formel des Curcumins*. Als weitere Stützen der von ihnen vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2712; C. **1905**. II. 1096) verteidigten Formel $C_{14}H_{14}O_4$ für das *Curcumin* führen Vff. folgende Tatsachen an: Läfst man bei der Verseifung der Verb. mit HJ die Temperatur nicht über 120° steigen, so spaltet sich reines Methyljodid, und zwar in der für 1 Mol. berechneten Menge ab; geht man dagegen bis auf 200°, so entspricht das erhaltene AgJ dem Vorhandensein von 2 Methoxylgruppen. — Das nach vorausgehendem Entfernen der Methoxyle bei 120° bei der höheren Temperatur überdestillierende Alkyljodid zeigt einen starken, durchdringenden Geruch u. zers. sich rasch; wahrscheinlich hat es die Formel C_3H_5J. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2269 bis 2270. 7/7. [15/5.] Cambridge [Mass.]. Harvard-Univ.) STELZNER.

James Mc Connell Sanders, *„Pipitzahoinsäure"*. Die für diese Säure vorgeschlagenen Formeln von WELD ($C_{20}H_{20}O_6$) und MYLIUS ($C_{15}H_{20}O_3$) werden vom Vf. durch die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ ersetzt. Die S. ist also isomer mit Kampferchinon u. ähnelt dem als $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadiënol angesehenen Isokampferchinon. Die S. spaltet beim Erhitzen über den F. CO u. CO_2 ab und liefert ein farbloses Sublimat einer *Verb.* $C_{11}H_{14}O_2$. Dieselbe ist optisch aktiv, reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Anilin, liefert aber mit Essigsäureanhydrid eine *Verb.* $C_{41}H_{50}O_{10}$. Die *Pipitzahoinsäure* enthält keine Methoxylgruppen und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit. Beim Schmelzen mit KOH liefert sie *Methylhexylenketon* und Buttersäure. Sie liefert ein *Oxim*, eine *Anilinverb.* und ein unbeständiges *Dibromid*. Sie wird von SO_2 nicht verändert, mit Zinkstaub und Eg. aber leicht reduziert. Bei der Zinkstaubdestillation liefert sie eine leicht oxydierbare *Verb.* $C_{17}H_{20}O$. Pipitzahoinsäure reagiert wie ein Hydroxyketon, bildet eine harzige *Acetylverb.* u. ein grünlichbraunes

Cu-Salz, $(C_{10}H_{13}O_2)_2Cu$, u. färbt Seide auf Kupferacetatbeize olivgrün. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 134—35. 14/5. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

A. Eibner u. **O. Laue**, *Über gemischte Azoverbindungen. II.* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2687; C. **1903**. II. 1009). Das in der ersten Abhandlung besprochene *1-Phenyl-3-methylpyrazolonazobenzol* (I.) liefert mit Br in Chlf. das *Perbromid*, $C_{16}H_{12}ON_4Br_6$, braunrote prismatische Kristalle. Dieses geht bei der Einw. von NH_3 unter Abgabe von 4Br in *Dibromphenylmethylpyrazolonazobenzol*, $C_{16}H_{12}ON_4Br_2$ (orangerote Nadeln, F. 227°), über. Die Konstitution dieses Dibromderivats ist durch Formel II. auszudrücken auf Grund folgenden Verhaltens: es bildet mit

I. $CH_3\cdot\overset{\overset{\displaystyle N\cdot N(C_6H_5)CO}{\|}}{C}$———$\overset{\overset{\displaystyle CO}{\|}}{C}H\cdot N:N\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot\overset{\overset{\displaystyle N\cdot N(C_6H_4Br)—CO}{\|}}{C}$———$\overset{\overset{\displaystyle CO}{|}}{C}H\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$

Natronlauge, besser mit Alkoholat eine durch W. zerlegbare Na-Verbindung, $C_{16}H_{11}ON_4Br_2\cdot Na$; bei der Spaltung des Dibromderivats durch Sn + HCl entsteht p-Bromanilin u. *Dibromrubazonsäure*, $C_{20}H_{15}O_2N_5Br_2$, rote Nadeln aus Eg., F. oberhalb 300°. — Mononitro-, Monoamino- und Monobrommethylphenylpyrazolon lassen sich nicht mit Diazobenzol zu den entsprechenden Azokörpern kuppeln; ersteres reagiert gar nicht mit Diazobenzol, aus dem Aminomethylphenylpyrazolon entsteht teilweise Rubazonsäure, und Brommethylphenylpyrazolon geht unter Entbromung in den Azokörper über.

Um die Azostruktur für die Farbstoffe der Tartrazingruppe zu erweisen, untersuchten die Vff. zunächst die aus dioxyweinsaurem Natrium und Phenylhydrazinsalz entstehende *Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbonsäure* (III.) auf ihre Fähigkeit zur Perbromidbildung. Die in Chlf.-Lsg. entstehende *Verb.* (gelbe Nadeln, F. 258°) hat indes die Zus. $C_{16}H_{11}O_3N_4Br$ u. ist kein Perbromid. Bei der Spaltung durch Reduktion wurde daraus p-Bromanilin und Rubazoncarbonsäure erhalten, wonach dem Körper die Konstitutionsformel IV. zuzuerteilen ist. Die Nichtbildung

III. $HO_2C\cdot\overset{\overset{\displaystyle N\cdot N(C_6H_5)—CO}{\|}}{C}$———$\overset{\overset{\displaystyle CO}{|}}{C}H\cdot N:N\cdot C_6H_5$ IV. $HO_2C\cdot\overset{\overset{\displaystyle N\cdot N(C_6H_5)—CO}{\|}}{C}$———$\overset{\overset{\displaystyle CO}{|}}{C}H\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$

eines Perbromids aus III. konnte durch die Carboxylgruppe verursacht sein. In der Tat wurde aus *Phenylhydrazinketophenylpyrazolon* (V.) in Chlf.-Lsg. ein in rotbraunen Prismen kristallisierendes Perbromid erhalten, welches nach Entfernung des dreiwertigen Broms ein bei 224° schm. *Bromderivat*, $C_{15}H_{11}ON_4Br$, lieferte. Sowohl das Phenylhydrazinketophenylpyrazolon, als auch sein Monobromderivat sind in Alkali l.

V. $HC\overset{\overset{\displaystyle N\cdot N(C_6H_5)—CO}{\|}}{C}$———$\overset{\overset{\displaystyle CO}{|}}{C}H\cdot N:N\cdot C_6H_5$

Die oben erwähnte Carbonsäure (III) liefert mit NaOH, besser mit Alkoholat ein goldgelbes, kristallinisches Salz $C_{16}H_{10}O_3N_4Na_2$; wird dieses mit W. befeuchtet, so wird es sofort orangerot; ein Atom Na wird dabei abgegeben und man kann aus der konz. wss. Lsg. durch CO_2 das in orangeroten Prismen kristallisierende Salz $C_{16}H_{11}O_3N_4Na$ abscheiden. Dieses orangerote Salz enthält das Na-Atom am Carboxyl gebunden; durch HCl kann daraus die freie S. vom F. 232° erhalten werden. Die Carbonsäure (III.) ist also gleichzeitig S. und Pseudosäure und kann daher nur als Azoverb. aufgefaſst werden.

Aus *Cyklopentadiën* und *Diazoniumchlorid* bei Ggw. von Na-Acetat erhielt Vf. *Cyklopentadiënazobenzol*, $C_{11}H_{10}N_2$, braune Blättchen, F. 130°; auch diese Verb. liefert mit Brom ein Perbromid. Wie es scheint, ist auch beim Cyklopentadiënazobenzol das zweite Methylenwasserstoffatom nicht substituierbar.

Chinophtalon reagiert nicht mit Diazobenzol. Die Vff. erblicken hierin ein indirektes Argument dafür, daſs die B. von Hydrazonen bei der Einw. von Diazobenzol auf in ringförmigen Verbb. befindliche Methylengruppen unwahrscheinlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2022—27. 16/6. [25/5.] München. Org. Lab. der techn. Hochschule.) PRAGER.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Untersuchungen über die Pyrazolone. Neue Methoden zur Synthese der Pyrazolone.* Nach ROTHENBURG sind die durch Einw. von Hydrazin oder Phenylhydrazin auf Phenylpropiolsäureäthylester entstehenden Pyrazolone identisch mit denjenigen, welche man aus Benzoylessigsäureäthylester erhält. Ebenso liefern, wie Vff. gefunden haben, Amylpropiolsäureäthylester, $C_5H_{11}\cdot C:C\cdot COOC_2H_5$, und Caproylessigsäureäthylester, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, das gleiche Amylphenylpyrazolon vom F. 96°, Hexylpropiolsäureäthylester, $C_6H_{13}\cdot C:C\cdot COOC_2H_5$, und Heptylylessigsäuremethylester, $C_6H_{13}\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOCH_3$, das gleiche Hexylphenylpyrazolon vom F. 84—85°. Ferner entstehen bei der Einw. von Hydrazinen auf die Acetylenamide unter Austritt von NH_3 die gleichen Pyrazolone, wie sie aus den Acetylenestern und β-Ketonsäureestern erhalten werden.

Eine dritte Pyrazolonsynthese besteht in der Einw. der Hydrazine auf die β-Oxalkylakrylsäureester. Hydrazinhydrat und Phenyläthoxyakrylsäureester, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOC_2H_5$, liefern unter Austritt von 2 Mol. A. ein *Phenylpyrazolon* vom F. 237°, welches mit demjenigen aus dem Acetylenester, β-Ketonester und Acetylenamid gewonnenen identisch ist. Dagegen entsteht bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phenyläthoxyakrylsäureester ein *Diphenylpyrazolon* vom F. 256°, während das Diphenylpyrazolon aus Phenylpropiolsäureester und Benzoylessigester bei 136° schm. Ebenso ist das *Amylphenylpyrazolon* aus Amyläthoxyakrylsäureäthylester (F. 280°) und das *Hexylphenylpyrazolon* aus Hexyläthoxyakrylsäureäthylester (F. 270°) verschieden von den oben genannten Amyl- u. Hexylphenylpyrazolonen vom F. 96°, bezw. 84°.

Da das Diphenylpyrazolon vom F. 237° mit demjenigen identisch ist, welches KNORR durch Erhitzen des Zimtsäurephenylhydrasids, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, erhalten hat, so muſs sich die B. der Pyrazolone aus den β-Oxalkylakrylsäureestern in 2 Phasen vollziehen:

$$C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOC_2H_5 + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CONH\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_2H_5OH,$$

$$C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CONH\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_2H_5OH + C_6H_5\cdot \overline{C:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N}\cdot C_6H_5.$$

Demnach geht die Einw. der Hydrazine auf die Acetylenester in folgender Weise vor sich:

$$C_6H_5\cdot C:C\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5):CH\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot \overline{C:CH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot NH}.$$

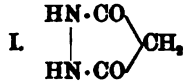
(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1534—37. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

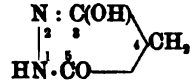
M. Conrad und **A. Zart**, *Über 1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolonverbindungen.* Die B. von Pyrazolidon- und Pyrazolonderivaten, welche aus α,β-ungesättigten Säureestern und β-Ketonsäureester mit Hydrazin und Phenylhydrin, leicht erfolgt, geht bei der Malonsäure (vgl. E. FISCHER, PASSMORE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2734; FREUND, GOLDSMITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1240; MICHAELIS, BURMEISTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1504; ASHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1024; C. **97**. I. 1159) nur unter besonderen Bedingungen vor sich. Nach v. ROTHENBURG (J. f. pr. Chem. [2] **51**. 78; C. **1905**. I. 684; vergl. MICHAELIS, BURMEISTER, l. c., und

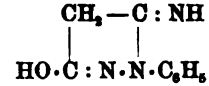
Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3003; C. **99**. I. 197) ist es für die B. von Pyrazololidonen (I., bezw. II.) erforderlich, daſs die beiden Carbonylgruppen der Malonsäure durch ungleichartige Substitution verschieden intensive Reaktionsfähigkeit gegen Hydrazin besitzen, da sonst symm. Disubstitutionsprodd. entstehen. Den Vff. ist es jetzt gelungen, direkt Malonsäure- u. Dialkylmalonsäureester mit Phenylhydrazin in Ggw. von Na-Alkoholat, Natriumamid oder metallischem Na in einer Operation zu Pyrazolonderivaten zu kondensieren.

Das *1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolon* (*1-Phenyl-3,5-pyrazololidon*, MICHAELIS, l. c.), $C_6H_5 \cdot C_3H_3O_2N_2$, wird durch Zugabe von 20 g Malonsäurediäthylester und 13,5 g Phenylhydrazin zu einer Lsg. von 5,8 g Na in 100 ccm A., Abdestillieren des A. u. 12-stdg. Erhitzen des Rückstandes auf 110—120° erhalten. — Bei der Reduktion des Nitrosoderivats des Oxypyrazolons (MICHAELIS, l. c.) mittels 10%ig. Ammoniumsulfidlsg. bei 30—40° entsteht das *1-Phenyl-3-oxy-4-amino-5-pyrazolon*, $C_6H_5 \cdot C_3H_3O_2N_2 \cdot NH_2$. Hellgelber Nd. aus verd. NH_3 durch Essigsäure, zers. sich bei 320°; ll. in Pyridin, unl. in SS., frisch gefällt ll. in A., nach längerem Stehen wl. — Na-Salz. In W. wl. — K-Salz. In W. wl. — Beim Kochen der Nitrosoverb. mit Schwefelammoniumlsg. entstehen Hydroxylamin und Phenyloxypyrazolon. — Aus Diäthylmalonester, Phenylhydrazin und Na-Alkoholat bei 120—130° wurde das *1-Phenyl-3-oxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_6H_5 \cdot C_3HO_2N_2(C_2H_5)_2$, dargestellt. Prismatische Nadeln aus h., wss. A. F. 114—115°, ll. in sd. A., PAe., Bzl., Essigester, A. und Methylalkohol; l. in Alkalien und Na_2CO_3. 100 Tle. W. lösen bei 20° ca. 0,15 g. Die verd., alkal. Lsg. kann längere Zeit ohne Zers. gekocht werden. — Zur Darst. des Diäthylpyrazolons kann Na oder Natriumamid statt Na-Alkoholat, Diäthylmalonaminsäureester statt Diäthylmalonsäureester gebraucht werden. — Das *1-Phenyl-3-methoxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_{12}H_{15}ON_2 \cdot OCH_3$, wird aus der Oxyverb. in alkal., wss. Lsg. durch Dimethylsulfat erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen, F. 94—95°, ll. in A., Ä., Essigester und PAe.; wl. in W. — Beim Kochen mit Alkalien gibt die Methoxyverb. die *Verb.* $C_{14}H_{18}O_3N_2 + 2H_2O$; Prismen mit abgeschrägten Endflächen aus wss. A.; Blättchen aus W.; erweicht lufttrocken bei 100°, gibt W. ab und schm. schliefslich bei 166°. Die erstarrte Schmelze zeigt den F. der Methoxyverb. (74—75°). Die Verb. verliert bei 80° 1 Mol. Kristallwasser. Das zweite Mol. W. ist als Konstitutionswasser anzusehen. — Das *1-Phenyl-3-acetoxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$, aus dem Diäthylpyrazolon, Acetanhydrid und Na-Acetat bei 130—135° dargestellt, kristallisiert aus verd. A. in Blättchen, F. 97°; ll. in Bzl. u. Essigester; 100 ccm W. lösen bei 20° 0,0083 g. — *1-Phenyl-3-benzoyloxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolon*, $C_{20}H_{20}O_3N_2$, aus der Diäthylverb. u. Benzoylchlorid bei 150°. Flache Prismen, F. 110°; unl. in W., NaOH und SS.; ll. in A., Ä., PAe. und Bzl.

Das *1-Phenyl-3-oxy-4,4-dipropyl-5-pyrazolon*, $C_6H_5 \cdot C_3HO_2N_2(C_3H_7)_2$, wird aus Dipropylmalonsäureester analog der Diäthylverb. gewonnen; prismatische Stäbchen aus h., wss. A., F. 103—105°; ll. in A., Ä., PAe., Essigäther u. Bzl. — Bei dieser Rk. entsteht als Nebenprod. die *Phenylhydrazinddipropylmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot COOH$; schm. nach dem Umkristallisieren aus h., wss. A. bei 148° unter CO_2-Entw.; unl. in PAe. — Bei 20-stdg. Erhitzen von Cyanessigester und Phenylhydrazin mit einer Lsg. von Na-Alkoholat auf 120—130° wird das *1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolonimid* (III.) erhalten. Prismen, F. 219°; l. in Mineralsäuren, Alkalien

I. 

II. 

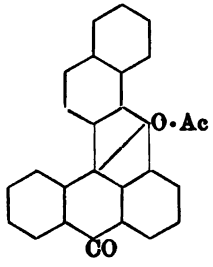
III. 

und Na_2CO_3; unl. in PAe., wl. in Ä., ll. in sd. Essigester, Bzl. und A. — *Nitrosoverb.* $C_9H_7ON_3 : NOH$. Rotviolette Kristalle; schm. bei 223° unter Zers.; unl. in Ä.,

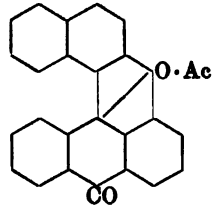
PAe. und Bzl., wl. in W., ll. in sd. A.; wird aus den Lsgg. in Alkalien und NH_3 durch SS. gefällt. — Aus Cyandiäthylessigester entsteht das *1-Phenyl-3-oxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolonimid*, $C_9H_7ON_3(C_2H_5)_2 + 2H_2O$; Kristalle aus h. W., F. 211—213°, l. in SS. und Alkalien, unl., bezw. wl. in Ä., Essigester und PAe., ll. in k. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2282—88. 7/7. [21/6.] Aschaffenburg. Chem. Lab. d. forstlichen Hochschule.) SCHMIDT.

Ed. Laube, *Benzocoeroxoniumverbindungen.* Im Anschluſs an die von DECKER und LAUBE ausgeführte Synthese der Coeroxoniumsalze, über welche demnächst berichtet werden soll, hat der Vf. die Benzocoeroxoniumverbb. (I. und II.) dargestellt. — Werden 50 g KOH und 180 g α-Naphtol, die durch 1-stünd. Erhitzen auf 150° entwässert sind, mit 20 g α-anthrachinonsulfosaurem K ca. 8 Stdn. auf 150—160° und dann eine Stunde auf 180° erhitzt, so entsteht der *α-Naphtoläther des Erythrooxyanthrachinons*, $C_{24}H_{14}O_3$; gelbe Kristallaggregate aus Lg., F. 275 bis 276°; ll. in Bzl., Pyridin, Eg., schwerer in Ä. und Lg. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist nach dem Erwärmen purpurrot, die in rauchender H_2SO_4 braunrot u. nach dem Erwärmen auf 100° schmutzig braunrot. — Beim Erhitzen der Schmelze auf 200° erhält man nur geringe Mengen Äther neben einem Gemisch der Reaktionsprodd. der Oxyanthrachinone. — *β-Naphtoläther des Erythrooxyanthrachinons*, $C_{24}H_{14}O_3$, in der gleichen Weise wie die α-Verb. gewonnen. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violettrot, die in rauchender H_2SO_4 violett und beim Erwärmen auf 100° braunrot. — Neben dem Äther entsteht Anthrachinon. — Die Base, die bei 3—4-stünd. Erhitzen des α-Naphtoläthers mit der 15-fachen Menge 70%ig. H_2SO_4 auf 150° gewonnen wird, gibt beim Kochen mit A. den *α-Benzocoeroxonoläthyläther* (III.); Blättchen aus A., F. 197—198°. — *Benzocoeroxoniumsalze.* $C_{24}H_{18}O_2Cl \cdot FeCl_3$. Rotbraunes Pulver aus Eg., schm. und zers. sich bei 240°; l. in Eg. mit dunkelroter Farbe. — Die Salze der α-Verb. sind in W. leichter l., als die der β-Verb.; die Lsgg. der ersteren sind purpurrot, die der letzteren violettrot. — Chlorid. In W. ll. — Sulfat. In 10%ig. H_2SO_4 ll.; wird aus der Lsg. durch NaCl ausgesalzen. — Basisches Sulfat. Braune Flocken. — Nitrat. Tiefdunkelblauer, wl. Nd. — Polyjodid. Braun, wl. — Die Lsgg. der Salze in rauchender H_2SO_4 sind braunrot und werden beim Erwärmen auf 100° unter B. einer Sulfosäure braun gefärbt. — *β-Benzocoeroxonoläthyläther* (IV.), F. 193—194°. — $C_{24}H_{18}O_2Cl \cdot FeCl_3$, F. 240°; die Lsg. in Eg. ist

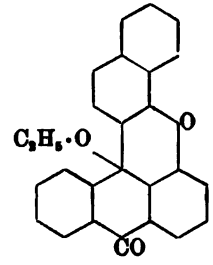
I.



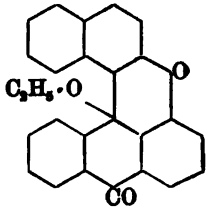
II.



III.

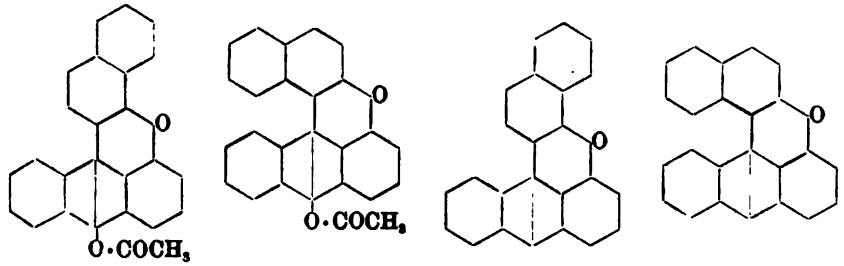


IV.



violettrot. — Das aus den Salzen der α-Base durch Zinkstaub und Eg. gewonnene Benzocoeroxenol gibt beim 2-stünd. Erhitzen mit Acetanhydrid u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4 auf 140° das *Acetyl-α-benzocoeroxenol* (V.); gelbe Flocken aus A.; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; die Lsgg. fluorescieren stark; ll. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Acetyl-β-benzocoeroxenol* (VI.) Bräunlichgelbe Flocken, F. 195 bis 200°. — Bei 2-stünd. Kochen der Benzocoeroxenole mit HJ vom Kp. 126° entstehen die Benzocoeroxene, denen die Formeln VII. und VIII. zukommen würden,

V. VI. VII. VIII.



nur in sehr geringer Menge; sie sind ll. in A. u. Bzl., weniger in Lg. Als Hauptprod. wird ein in Bzl. unl. Körper erhalten, der aus seiner violetten Lsg. in kons. H_2SO_4 durch W. in violetten Flocken ausfällt, teilweise in Chlf. mit gelbgrüner Fluoreszenz und teilweise in Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe l. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2245—49. 7/7. [20/6.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

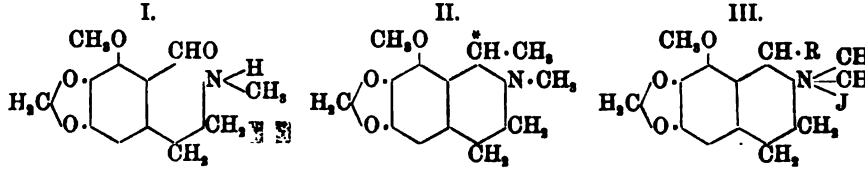
E. Besthorn u. **J. Ibele**, *Zur Kenntnis der Chinaldinsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361.) Gegenüber den Befunden H. MEYERS (Monatshefte f. Chemie **25**. 1198; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2488; C. **1905**. I. 381; II. 636) geben Vff. eine genaue Vorschrift zur Darst. der Chinaldinsäure und des Chinaldinsäurechlorids. — Das Verf. zur *Darst. der Chinaldinsäure* beruht auf der Beobachtung von KOENIGS, daſs sich die Methylolverbb. des Chinaldins mit HNO_3 leicht zu Chinaldinsäure oxydieren lassen. Man erwärmt 20 g Chinaldin (KAHLBAUM) und 30 g 40%ig. Formaldehydlsg. 48 Stdn. im Rohr auf 100°, befreit den Rohrinhalt (Methylolverbb. des Chinaldins) vom überschüssigen Chinaldin und vom W., löst in 450 ccm HNO_3 (D. 1,4), verteilt die Lsg. in zwei geräumige Kolben und leitet durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade die stürmische, aber gefahrlose Rk. ein. Ist diese vorüber, so vereint man die Fll. wieder, erhitzt bis zum Aufhören der roten Dämpfe (ca. 8—10 Stdn.) auf dem Wasserbade, verdampft zur Trockne ebenfalls auf dem Wasserbade (nicht kochen!) und bringt den Rückstand (salpetersaures Salz der Chinaldinsäure) unter Zusatz von HNO_3 zur Kristallisation. Dieses Salz führt man mittels NH_3 in chinaldinsaures Ammonium u. dieses mittels essigsauren Pb in chinaldinsaures Pb über, reinigt letzteres u. setzt aus ihm die Chinaldinsäure mit H_2S in Freiheit. Ausbeute 18 g, kristallisiert aus W., F. (wasserfrei) 156° unter beginnender Zers. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden.

Bei der *Darst. des Chinaldinsäurechlorids* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2127; C. **1905**. II. 261) erhält man bisweilen ein in organischen Lösungsmitteln fast unl. Prod. (salzsaures Salz des Chinaldinsäureanhydrids?), wenn man frisches Thionylchlorid verwendet. Läſst man jedoch überschüssiges Thionylchlorid (KAHLBAUM) auf dem Wasserbade auf Chinaldinsäure einwirken, bis kein HCl mehr entweicht, destilliert den Überschuſs bei 130° ab und verwendet dieses Destillat zur Darst. des Chlorids, indem man es auf neue Chinaldinsäure in gleicher Weise einwirken läſst, so geht letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur in Lsg., um sofort zu einem meist violetten Kristallbrei zu erstarren. Dieser löst sich auf dem Wasserbade unter Entw. von viel HCl. Nach ¼ Stde. destilliert man das überschüssige $SOCl_2$ bei 130° ab, trocknet den Rückstand im Vakuum über zerstoſsenem KOH u. kristallisiert aus trocknem Ä. um. Flache Nadeln, F. 97—98°, frisch dargestellt in organischen Lösungsmitteln leicht und klar löslich. Mit W. wird nach längerer Zeit Chinaldinsäure regeneriert.

Chinaldinsäuremethylester, farblose Nädelchen aus Lg., F. 85° (nach H. MEYER 78°). — *Chinaldinsäureamid*, F. (aus Bzl.) 132—133°, nach REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1612; C. **1905**. I. 1563) 133°, nach H. MEYER 123°. Mit KOBr wurde *α-Aminochinolin* dargestellt. — Bei der Nitrierung der Chinaldinsäure nach der von KOENIGS und LOSSOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 717; C. **99**. I. 933) für die Nitrierung der Cinchoninsäure angegebenen Vorschrift entstehen zwei noch nicht bekannte isomere *Mononitrochinaldinsäuren*, $C_{10}H_6O_4N_2$, F. des Gemisches der Isomeren (aus W.) 174—175° unter Zers. Die Trennung geschieht mittels $BaCO_3$, wobei zuerst das weniger lösliche Ba-Salz *A*, Nadeln, F. 203° unter Zers., u. dann das sll. Ba-Salz *B*, F. 177° unter Zers., aus W. auskristallisiert. Durch Erhitzen über ihren F. kann man von den beiden, mit H_2SO_4 frei gemachten SS. unter Abspaltung von CO_2 zu den entsprechenden, schon bekannten Nitrochinolinen gelangen, und zwar von der S. aus *A* zum Nitrochinolin vom F. 71°, entsprechend dem Bz-5-nitrochinolin, und von der S. aus *B* zum Nitrochinolin vom F. 89°, entsprechend dem Bz-8-nitrochinolin. Demnach wäre die S. aus *A* als Bz-5- oder ana-, die S. aus *B* als Bz-8- oder o-Nitrochinaldinsäure anzusprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2329—34. 7/7. [28/6.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) HAHN.

Martin Freund u. Hans Hermann Reitz, *Zur Kenntnis des Cotarnins: Verhalten desselben gegen Grignardsche Lösungen.* Wie FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4257; C. **1904**. I. 382) gezeigt hat, verhält sich *Cotarnin* (I.) gegen Methylmagnesiumjodid wie ein substituierter Benzaldehyd: es entsteht zunächst ein sekundärer Alkohol, der dann spontan H_2O abspaltet und unter Ringschluſs in *α-Methylhydrocotarnin* (II.) übergeht. — Vff. haben nunmehr mit Äthyl-, Propyl- *i*-Propyl-, Butyl-, *i*-Butyl-, Benzyl-, Phenyl-, p-Methoxyphenyl- u. *α*-Naphtylmagnesiumsalzen eine ganze Reihe von *Analogen der Verb.* II. synthetisiert; dies sind zumeist schön kristallisierende, tertiäre Basen, die mit SS. gut charakterisierte Salze bilden. Da das in Formel II. mit * bezeichnete C-Atom asymmetrisch ist, so dürften sie sich in die optischen Isomeren spalten lassen. Ihre *Jodmethylate* (III.) werden von H_2O_2

I. II. III.



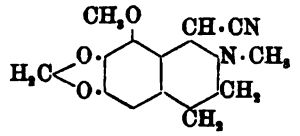
in *Aminoxyde* (IV.) umgewandelt. — Wegen ihrer genetischen Beziehungen zum Laudanosin, Papaverin, Hydrastin, Narcotin und anderen Alkaloiden waren die Methoxyderivate des *α*-Benzylhydrocotarnins von besonderem Interesse; ihre Synthese scheiterte jedoch an der Indifferenz (DECKER, KOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1741; C. **1905**. I. 1651), bezw. der geringen Reaktionsfähigkeit des Piperonylchlorids und ähnlicher Verbb. gegen Mg u. der anomalen Wirkungsweise der nur in geringer Menge erhältlichen substituierten Benzylmagnesiumsalze (vgl. weiter unten). Vff. muſsten deshalb versuchen, die gewünschten Methoxyverbb. auf anderem Wege zu gewinnen: Nach BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 38; **133**. 1217; C. **1901**. I. 298; **1902**. I. 299) kann man aus Nitrilen und Alkylmagnesiumsalzen leicht Ketone darstellen:

$$R\cdot C\vdots N \longrightarrow R\cdot C{<}^{R'}_{N\cdot MgHlg} \longrightarrow R\cdot C{<}^{R'}_{NH} \longrightarrow R\cdot C{<}^{R'}_{O}.$$

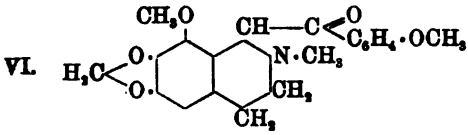
Demgemäſs war zu erwarten, daſs *Cyancotarnin* (V.) mit dem ohne Schwierig-

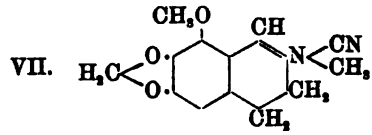
keit erhältlichen p-Methoxyphenylmagnesiumchlorid die Verb. VI. liefern würde; es zeigt sich jedoch, dafs das Cyancotarnin sich in der Nebenform VII. (FREUND, PREUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 383; C. **1900**. I. 610) als Ammoniumcyanid mit dem Alkylmagnesiumsalz umsetzte und das entstehende Additionsprod. VIII.

IV.

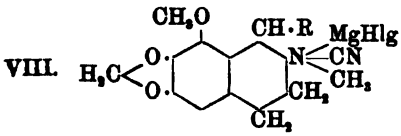
V. 

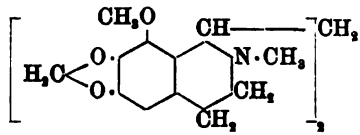
von W. dann unter Abspaltung von *Blausäure* die nämlichen Produkte ergab wie Cotarnin selbst (vgl. über den analogen Reaktionsverlauf bei Alkylidenbasen: BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2691; C. **1904**. II. 519). Ebenso wie bei dem ätherl. Cyanid verlief die Umsetzung mit GRIGNARDschen Lagg. dann auch bei dem in Ä. unl. Cotarninchlorhydrat, das die Gruppe —CH:N(CH$_3$)(Cl)— enthält. — Die *Umsetzung des Cotarnins mit den Mg-Derivaten des Äthylenbromids u. seiner Homologen*

VI. 

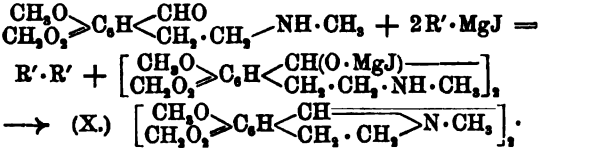
VII. 

(AHRENS, STAPLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1296; C. **1905**. I. 1366 u. BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2078; C. **1905**. II. 211) führte nicht zu den erwarteten α-Alkylidencotarninen (IX.); die betreffenden Verbb. wirkten vielmehr sämtlich in völlig gleicher Weise, und zwar lediglich reduzierend ein, wie dies auch schon in anderen Fällen (SABATIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 298 ff.; C. **1905**. I. 752;

VIII. 

IX. 

FRANZEN und DEIBEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2717; C. **1905**. II. 1090) beobachtet worden ist. Den Alkylidenmagnesiumsalzen schlossen sich ferner die Mg-Derivate aus Piperonylchlorid u. Allyljodid an, so dafs in allen diesen Fällen eine mit der von BANDOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1745; C. **97**. II. 495) beschriebenen Verb. isomeres *Di-α-hydrocotarnin* (X.) entstand:



Auffälligerweise addiert diese Verb. nur ein Mol. CH$_3$J, während man auf Grund ihrer symm. Struktur die B. eines Dijodmethylates erwarten sollte.

Das *α-Äthylhydrocotarnin*, $C_{14}H_{19}O_3N$, entsteht bei Anwendung eines sehr grofsen Überschusses äth. C_2H_5MgJ-Lsg. in nahezu theoretischer Menge. Rhombische Doppelpyramiden aus verd. A.; lange Säulen aus Lg.; F. 59—60°; ll. in Alkoholen, Chlf., Essigester, Lg. Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}O_3N \cdot HCl$. Nadelbüschel aus wenig W.; F. 215—216°. — Dichromat, $C_{14}H_{19}O_3N \cdot H_2Cr_2O_7$. Rhombische Platten. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{22}O_3NJ$. Sechsseitige Platten aus A.; F. 188—189°; wird beim

Kochen mit konz. Alkali nicht angegriffen. — Bei der Einw. von Bromdampf auf die fein zerriebene Base entsteht unter Ersatz des letzten, noch im Benzolkern vorhandenen H-Atoms durch Halogen ein *Brom-α-äthylhydrocotarnin*, $C_{14}H_{18}O_3NBr$, das auch durch Umsetzung von *Bromcotarnin* mit C_2H_5MgJ zu erhalten ist. Achtseitige, ll. Platten aus Lg.; F. 104°. — Bromhydrat. Kristalle aus A.; F. 209 bis 210°. — Fügt man zu einer Acetonlsg. des α-Äthylhydrocotarnins 30%ig. H_2O_2-Lsg., so entsteht unter Aufschäumen das ölige, basische *α-Äthylhydrocotarnin-N-oxyd*, dessen Pt-Salz, $(C_{14}H_{19}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$, quadratische Tafeln vom F. 196—197° bildet. — Die bei der Einw. von C_2H_5MgJ auf Cotarnincyanid entstehende äther. Schicht gibt beim Zutropfen von W. eine starke *Blausäure*entw.; da die Ausbeute an α-Alkylhydrocotarninen hier wie auch in anderen Fällen eine sehr reichliche ist, und das Cyancotarnin durch Lösen von Cotarnin in SS. und Zufügen von KCN leicht dargestellt werden kann, so empfiehlt sich die Verwendung der Cyanverb. zur Gewinnung der alkylierten Basen sehr. — Beim Lösen des *Cotarnincyanids* in k. konz. HCl scheidet sich ein kristallisiertes *Chlorhydrat* aus, das beim Erwärmen mit W. KCN abspaltet. — *α-n-Propylhydrocotarnin*, $C_{15}H_{21}O_3N$. Vierkantige Säulen mit abgestumpften Ecken aus Lg.; F. 66—67°. — Chlorhydrat, Bromhydrat und Sulfat sind sirupös. — Jodhydrat, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot HJ$. Rhombische Platten aus verd. HJ oder A.; F. 165—166°. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{24}O_3NJ$. Vierkantige, oft beiderseitig zugespitzte Kristalle aus A.; F. 165—166°; wird durch Kochen mit konz. SS. oder Alkalien nicht verändert. — *α-i-Propylhydrocotarnin*, $C_{15}H_{21}O_3N$. Gelbliches Öl. — Jodhydrat, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot HJ$. Blättchen aus verd. HJ, rhombische Tafeln aus wenig A.; F. 196—197°. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{24}O_3NJ$. In A. ll. Nadeln; F. 144 bis 145°. — *α-i-Butylhydrocotarnin*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Vierkantige Säulen aus Lg.; F. 46 bis 47°; auch in A., Chlf. und CS_2 l. — Das äußerst ll. Chlorhydrat, $C_{16}H_{23}O_3N \cdot HCl$, wird am besten durch Fällen einer äth. Lsg. der Base mit trockenem HCl-Gas bereitet; kristallisiert aus W. sehr langsam in achtseitigen, gedrungenen Formen; F. 217—218°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{23}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Rhomboeder; F. 208—209° unter Zers.; ll. in W. — Bromhydrat, $C_{16}H_{23}O_3N \cdot HBr$. Rhomboeder mit zuweilen abgestumpften Ecken aus W.; F. 205—206°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{26}O_3NJ$. Dicke, sechsseitige, in W. l. Platten aus A.; F. 189—190°. — Das schon bekannte *α-Methylhydrocotarnin* liefert mit H_2O_2 ein *N-Oxyd*, das durch das Pt-Salz, $(C_{13}H_{17}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$ (langgestreckte Tafeln aus A.; F. 198°) und Jodhydrat (F. 116°) charakterisiert wurde und mit SO_2 die ursprüngliche Base zurücklieferte.

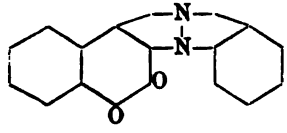
α-Phenylhydrocotarnin, $C_{18}H_{19}O_3N$, wurde aus Cotarnincyanid u. -chlorid mit der äquimolaren Menge $C_6H_5 \cdot MgJ$ in nahezu theoretischer Menge erhalten. Säulen aus Lg. oder 50%ig. Alkohol; F. 97—98°. — Das *α-p-Methoxyphenylhydrocotarnin*, $C_{19}H_{21}O_4N$, aus Cotarninchlorhydrat + $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ blieb dagegen ölig u. gab auch keine kristallisierbaren Salze. — *α-α-Naphtylhydrocotarnin*, $C_{22}H_{21}O_3N$, aus Cotarnincyanid und $C_{10}H_7 \cdot MgBr$; Kristalle aus A.; F. 120—122°. — Bromhydrat, $C_{22}H_{21}O_3N \cdot HBr$. Würfel aus verd. A.; F. 253°. — Jodhydrat. Würfel aus verd. A. — *α-Benzylhydrocotarnin*, $C_{19}H_{21}O_3N$. Derbe, rhombische Tafeln aus Lg. oder verd. A.; F. 70°. — Jodhydrat, $C_{19}H_{21}O_3NHJ$. Tafeln aus A.; F. 217—218°. — Das *Di-α-hydrocotarnin* (X.) entstand beim Zufügen von Cotarnin zu der durch 10—12-stdg. Kochen vom *Acetylentetrabromid* mit Mg in Ä. erhaltenen GRIGNARDschen Lsg. u. vorsichtiger Zers. der so gewonnenen graugrünen M. mit W., ferner auch aus den Mg-Derivaten des *Allyljodids*, *Methylenchlorids*, *Benzalchlorids*, *Äthylenbromids* und *Piperonylchlorids*. Bei Verwendung von C_6H_5J bildet sich gleichzeitig eine zweite Base, die wahrscheinlich *α-Allylhydrocotarnin* ist, aber nicht ganz gereinigt werden konnte. Am besten war die Ausbeute beim Äthylenbromid. — Das Piperonylchlorid reagierte mit Mg nur äußerst langsam u. wenig glatt; gleichzeitig trat *Di-p-methoxydibenzyl*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Kristalle aus A.; F. 125°) auf. — Das

Di-*α*-hydrocotarnin kristallisiert am besten aus A., u. zwar in gedrungenen Rhomboedern mit zugespitzten Ecken vom F. 163—164°; läßt man Brom auf die Eg.-Lsg. einwirken, so fällt ein Perbromid als gelblicher, kristallinischer Nd. aus. — Bromhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HBr + 2H_2O$. Zugespitzte rhombische Nadeln aus W.; F. 233 bis 234°. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Lange, rhombische Blättchen aus W.; F. 231—232°; wl. in W., leichter in A. — Jodhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HJ$. Nadeln aus A.; F. 234—235°. — Sulfat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhomboide Säulen aus W.; F. 236—237° unter Zers. — *Jodmethylat*, $C_{25}H_{31}O_6N_2J$. Nadeln aus W.; F. 232—234°; besitzt noch basische Eigenschaften: beim Eindampfen der essigsauren Lsg. kristallisiert das bei 196—198° unter Zers. schm. Acetat. — Als *o-Nitrobenzylchlorid* oder *-jodid* mit Mg in Ä. behandelt wurde, entstand eine braune M., die mit Cotarnin nicht reagierte; ebenso verhielt sich *p-Cyanbenzylchlorid*. — Das aus letzterem durch Digerieren mit KJ in w. A. gewonnene *Jodid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot J$ (Nadeln; F. 143—144°; ll. in A., Ä., unl. in W.) war mit Mg überhaupt nicht zur Umsetzung zu bringen.

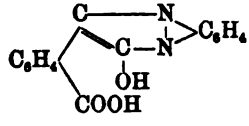
Heinz (Erlangen): *Physiologisches Verhalten der α-Alkylhydrocotarninsalze.* Die 5%ige, neutral reagierende, wss. Lsg. des *α-Äthylhydrocotarninchlorhydrats* bewirkt am Auge geringe Reizung und starke Herabsetzung der Sensibilität; 0,002 g töten einen Frosch, wobei zunächst Krämpfe, dann Lähmungen und Herzschwäche auftreten. Auch für Warmblüter ist das Salz ein starkes Krampfgift. Der Blutdruck wird beim Äthyl-, wie auch beim Phenyl- u. Benzylderivat anfänglich etwas herabgesetzt u. dann mäßig gesteigert; doch tritt die Gefäßverengung erst bei Mengen ein, die gleichzeitig Krämpfe hervorrufen. — Das *Propylderivat* verhält sich ebenso wie die Äthylbase; *Phenyl-* u. *Benzylhydrocotarninchlorhydrat* zeigen dagegen eine auffallend schwächere Wrkg. — Das *Di-α-hydrocotarninchlorhydrat* ist eine stark giftige Substanz, von welcher bereits 0,02 g ein kleines Kaninchen töten. Nach Eingabe von 0,005 g sank der Blutdruck von 100 mm Hg auf 94, um dann wieder auf 102 zu steigen; 0,01 g brachten den Blutdruck zu raschem Sinken bis auf 0, ohne daß die auftretenden Krämpfe eine auch nur vorübergehende Steigerung zur Folge hatten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2219—37. 7/7. [14/6.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) STELZNER.

Otto Fischer und **Erich Schindler**, *Über die Oxydation des Naphtophenazins mit Chromsäure. II.* Durch Kochen mit konz. NaOH hat O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3624; C. **1903**. II. 1382) aus dem *α,β*-Diketonaphtophenazin (I.) die in W. ll. Indophenazinglykolsäure und eine in W. fast unl. S. vom F. 275° erhalten. Die Vff. haben die Rk. eingehend untersucht. Sie erhielten neben geringen Mengen der oben erwähnten Glykolsäure als Hauptprodd. zwei SS. vom F. 237° (II. oder III.) und 275° (IV.), die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in W.

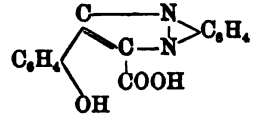
I.



II.



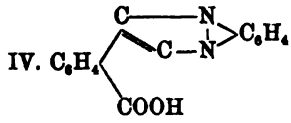
III.

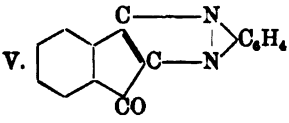


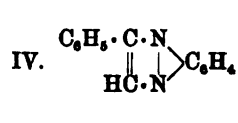
trennen ließen. Außerdem waren in der Schmelze stets geringe Mengen eines Ketons (s. u.) u. einer bei ca. 250° schm. S. vorhanden. — Das *α,β-Diketonaphtophenazin* (I.) wurde zweckmäßig durch Erwärmen von 5 g Naphtophenazin, 40 ccm Eg. und 10—15 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade u. Zugabe von einer Lsg. von 15 g CrO_3 in 75 ccm sd. Eg. innerhalb 10—15 Min. dargestellt. Als Nebenprodd. entstanden ein bei 207—208° schm. Lakton (s. u.) und ein bei 187° schm.

Keton (s. u.). — Bei mehrstündigem Kochen von 7 Tln. Diketonaphtophenazin mit 30 Tln. NaOH und 30 ccm W. bildet sich unter Ersatz des verdampfenden W. zur Vermeidung zu starken Eindickens hauptsächlich die ll. *Phenyloxychinoxalincarbonsäure* (II. oder III.), bei intensivem Schm. ohne Wasserersatz vorwiegend die wl. *Phenylchinoxalincarbonsäure* (IV.). — Die *Phenyloxychinoxalincarbonsäure* kristallisierte aus W. in flachen Prismen oder Blättchen, schm. bei 237° und ging hierbei in ihr Lakton über; sie war in h. W. und A. ll.; ihre Lsg. in konz. H_2SO_4 war gelb gefärbt. — K-Salz. Blättchen. — Na-Salz. Nadeln. — NH_4-Salz. Nadeln. — $Ba \cdot C_{30}H_{18}O_6N_4 + 4H_2O$. Nadelbüschel. — Ihr *Lakton*, $C_{15}H_8O_2N_2$, entstand aus der S. beim Erhitzen über ihren F., sowie beim Kochen mit Eg. oder Acetanhydrid. Nadeln aus Acetanhydrid; lange Prismen aus Bzl. oder Aceton, die sich beim Stehen innerhalb des Lösungsmittels in sechsseitige, derbe, schwach gelbliche Kristalle verwandeln; F. 207—208°; ll. in Bzl., Chlf., A., Aceton und Ä.; wl. in PAe.; unzers. flüchtig; ging beim Kochen mit W., schneller mit NH_3 oder Na_2CO_3 in die S. über.

Wurde die Oxydation des Diketonaphtophenazins in Eg. mittels CrO_3 in 50%ig. Essigsäure bis zum Verschwinden des Azins fortgeführt, so entstand neben obigem Lakton in sehr geringer Menge das *Ketoindophenazin* (V.). Es wurde von dem Lakton durch Kochen mit Na_2CO_3 getrennt. Gelbe Prismen aus Eg., F. 187°; seine Lsg. in konz. H_2SO_4 ist braunrot. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{14}O_4$. Rote Nadeln aus A., F. 216—217°. — Die *Phenylchinoxalincarbonsäure* (IV.) kristallisierte aus verd. A. in verfilzten Nadeln oder Büscheln, schm. bei ca. 275° unter Zers.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 war gelb gefärbt. — NH_4-Salz. Kristallinisch, verlor beim Trocknen NH_3. — Na-Salz. Sternförmig verwachsene Nadeln. — Beim Erhitzen auf 320 bis 350° ging die S. in das *Phenylchinoxalin* (VI.) über, das vielleicht mit dem von







Hinsberg (Liebigs Ann. **292**. 246) dargestellten *6-Phenylchinoxalin* identisch ist. Feine Nadeln oder derbe Prismen aus PAe., F. 78°; sll. in Ä., A., Bzl., Chlf. etc., schwerer nur in PAe. und W.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und konz. HCl sind gelb gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2238—44. 7/7. [18/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) Schmidt.

W. P. Dreaper und **A. Wilson**, *Absorption von Gallussäure durch organische Kolloide.* Vorliegende Veröffentlichung bringt die genauen experimentellen Daten zu der schon kurz mitgeteilten Arbeit (Proceedings Chem. Soc. **22**. 70; C. **1906**. I. 1621). Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 515—18. 15/6.) Posner.

Physiologische Chemie.

F. G. Kohl, *Die assimilatorische Funktion des Karotins und das zweite Assimilationsmaximum bei F.* Der in etiolierten Blättern beschriebene Farbstoff *Etiolin* existiert nicht. Neben Karotin finden sich nur Spuren von Xanthophyll. Es ist möglich, daß letzterer Farbstoff aus dem Karotin hervorgeht. Trotz Fehlens von Chlorophyllfarbstoff können etiolierte Blätter unter bestimmten Bedingungen assimilieren und dabei den zur Chlorophyllbildung nötigen Sauerstoff erzeugen.

Auch späterhin kann unter Umständen das Karotin in Funktion treten und Kohlensäure zerlegen und O abspalten. Karotin und Xanthophyll nützen blauviolettes Licht am besten aus. Hierauf ist wohl die Beobachtung ENGELMANNs zurückzuführen, daſs bei F eine zweite auffallende Erhöhung der Assimilationskurve auftritt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 222—29. 27/6.) ABDERHALDEN.

E. A. Schäfer u. **P. T. Herring**, *Die Wirkung von Hypophysenextrakten auf die Niere.* Intravenöse Injektion der Extrakte aus dem Infundibulärteil der Hypophyse hat eine diuretische Wrkg., die anfangs mit einer Vermehrung, dann mit einer Verminderung des Blutdruckes verbunden ist. Behandlung der Extrakte mit peptischem Verdauungssaft oder mit H_2O_2 vernichtet die anfängliche Steigerung des Blutdruckes, ohne die diuretische Wrkg. zu stören. Beide Wrkgg. werden durch Kochen nicht verändert. Die Träger derselben sind in absol. A. und Ä. unl. — Subkutane Injektionen haben ähnliche, nur viel schwächere Wrkg. — Intravenöse Injektion des Extraktes aus dem vorderen drüsigen Teile der Hypophyse verursacht keine Diurese. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 571—72. 25/6. [3/5.*] Edinburgh. Physiolog. Lab. der Univ.) RONA.

Philip Henry Mitchell, *Der Einfluſs der Autolyse auf den Pentosengehalt des Pankreas.* Die Verss. zeigen, daſs in Abwesenheit von Bakterien während langdauernder Autolyse der Pentosengehalt des Pankreas (von Schafen) gleich blieb. Ebenso fand keine Verminderung in dem Pentosengehalt statt durch peptische Verdauung des Gewebes. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 503—6. Juni. 31/1. Yale Univ. Scheffield Lab. f. Physiol. Chemie.) RONA.

Ernst J. Lesser, *Zur Kenntnis der Katalase.* Blutarten verschiedener Tierarten verhalten sich hinsichtlich der Intensität der Katalasewrkg. sehr verschieden. Froschblut z. B. besitzt nur ca. $^1/_{75}$ der Wrkg. des Kaninchenblutes. Mit steigendem O_2-Verbrauch nimmt hier auch der Gehalt des Blutes an Katalase zu. Gleiches Verhalten zeigen innerhalb der Säugetiere Kaninchen, Pferd u. Rind; Hammel u. Hund weichen dagegen ab. Beim Frosch u. Karpfen geht der Katalasenreichtum des Blutes dem O_2-Verbrauche etwa parallel. Taubenblut ist auſserordentlich katalasearm. — Vf. untersuchte ferner verschiedene Gewebe verschiedener Organismen auf ihre Katalasewrkg. — Ausbleiben der Guajakrk. beweist keineswegs immer das Fehlen der Oxydase. Bläuung der Guajaktinktur durch Oxydasen gelingt nur dann, wenn die Körper, auf die die Oxydase normalerweise im Gewebe den Sauerstoff überträgt, fehlen oder nicht in genügender Menge vorhanden sind. Für die Auffassung, daſs der aktive Sauerstoff, bevor er die Guajaktinktur bläuen kann, von äuſserst leicht oxydablen Substanzen absorbiert wird, sprechen die im Original mitgeteilten Verss. des Vf. — Bei Zerlegung des H_2O_2 durch Katalase wird Fett und Traubenzucker nicht oxydiert. (Z. f. Biolog. **48**. 1—18. München u. Halle a. S. Physiol. Inst.) RONA.

Pierre Fauvel, *Wirkung der Leguminosen auf die Harnsäure.* (Vgl. S. 263.) Von den Purinkörpern der Bohnen erscheinen 46—66% im Harn, u. zwar ist die Vermehrung der Harnpurine weniger bedeutend als die der Harnsäure (88% statt 73—75% der Gesamtpurinmenge). Von dieser Harnsäure ist mehr als die Hälfte (53—58%) leicht durch SS. fällbar, während bei purinfreier Nahrung diese Fällung nur in Spuren oder gar nicht eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 72—74. [2/7.*].) RONA.

A. J. Carlson, *Chemische Bedingungen der Herztätigkeit mit besonderer Berücksichtigung des Herzens von Limulus.* An Hand zahlreicher Verss. bespricht Vf.

eine Theorie der Herztätigkeit, die sich auf die stimulierende und hemmende Wrkg. verschiedener Verbb. gründet. Es stehen einer Erklärung auf dieser Basis mannigfache Schwierigkeiten entgegen, indem z. B. manche Verbb. auf die Ganglienzellen in anderer Weise wirken als auf den Muskel. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 378—408. 2/7. Chicago. Hull Physiol. Lab. of the Univ.) ABDERHALDEN.

Ernst Weinland, *Über den anaeroben (anoxybiotischen) Abschnitt der intermediären chemischen Prozesse in den Puppen von Calliphora.* Die Hauptergebnisse der Arbeit, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs, sind die folgenden. Im Brei der Puppen von Calliphora findet konstant eine (nicht durch Bakterien veranlaſste) Gasbildung statt. Das gebildete Gas besteht aus zwei Volumen CO_2 u. einem Volumen H_2 u. wird sicher nicht aus dem im Brei enthaltenen Kohlehydrat gebildet, sondern teilweise, wenn nicht vollständig, aus den Fettsäuren des Fettes, etwa nach dem Schema $C_{15}H_{31}COOH = C_{15}H_{31} + CO_2 + H$. Ein anorganisches Beispiel für diese Wrkg. ist die Zers. der Ameisensäure durch feinverteiltes Rhodium und Iridium. — Wird der Tierbrei mit Luft bezw. O geschüttelt, so wird ebenfalls CO_2 gebildet, H tritt jedoch nicht oder nur in sehr geringem Maſse auf. — Der tierische Organismus, der befähigt ist, Wasserstoff zu bilden, besitzt in diesem Wasserstoff in statu nascendi ein sehr starkes Reduktionsmittel. (Z. f. Biolog. **48**. 87—140. München. Physiolog. Inst.) RONA.

F. Peters, *Die Wirkung des Kondenswassers aus menschlicher Atemluft und aus Verbrennungsgasen einiger Leuchtmaterialien auf das isolierte Froschherz.* Das Kondenswasser menschlicher Atmungsluft schwächt, wenn auch in geringem Grade, die Tätigkeit des isolierten Froschherzens, und zwar infolge der Ggw. von Stoffen, die man noch nicht kennt. Auch durch das Kondenswasser, das Vf. aus den Verbrennungsprodd. von Auer-, Argand- und Bunsenbrenner bereitete, lieſs sich eine Schädigung des Froschherzens herbeiführen. Das isolierte Froschherz ist ein geeignetes Mittel, um kleinste Mengen solcher Stoffe, die einer anderweitigen Analyse Widerstand entgegensetzen, aufzufinden und annähernd zu charakterisieren. (Arch. f. Hyg. **57**. 145—60. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Herm. Walbaum, *Die Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure und ihrer Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der freien schwefligen Säure.* Die Verss. lieferten den Beweis, daſs sowohl die wss. Lsg. der freien SO_2, ebenso wie die gasförmige wasserfreie SO_2 eine heftig reizende, die Gewebe, mit denen sie zusammentrifft, mehr oder weniger schädigende Substanz ist. Ihre Wrkg. läſst sich zunächst grob anatomisch nachweisen, indem sie noch bei einer Konzentration von 0,1% sichtbare Reizerscheinungen am Katzendarm und -magen hervorruft. Weit darüber hinaus ist die wss. freie SO_2 noch im Stande, an gesunden Katzen mehr oder weniger schwere Störungen im Befinden zu veranlassen, die sich bis zu einer Konzentration von 0,04% SO_2 in einer Gesamtmenge von 40 mg SO_2 noch objektiv nachweisen lassen. Am Menschen treten subjektive Symptome schon bei weit kleineren Gaben ein. Vielleicht können schon 4—5 mg in 0,02%, sicher aber 10 mg in 0,04%iger Lsg., solche zur Folge haben. Endlich zeigt die freie wss. SO_2 gegenüber isolierten Zellen in ihrer Wrkg. einen Grad, der dem bei der gasförmigen SO_2 beobachteten recht nahe kommt, indem bereits eine 0,006%ige Lsg. lebende Flimmerzellen abzutöten vermag. — Überall da, wo freie wss. SO_2 Gelegenheit findet, im menschlichen Körper in solchen Konzentrationen zu wirken, werden wir demgemäſs auch mit einer event. Schädigung der Organismen zu rechnen haben.

Die Wrkg. der Sulfite ist — abgesehen von der allen Salzen zukommenden osmotischen Wrkg. konz. Lsgg. — eine zweifache. Zunächst kommt ihnen eine

allgemeine spezifische Giftwrkg. als zentral lähmendes Gift nach der Resorption zu, die man als bedingt durch die bei der Dissociation entstandenen SO_3-Ionen angesehen hat. Eine hygienische Bedeutung kommt dieser Ionenwrkg. jedoch bei den in Nahrungsmitteln im allgemeinen in Frage kommenden kleinen Mengen nicht zu, da die zur Hervorrufung einer solchen Wrkg. nötigen, grofsen Sulfitmengen, welche im Blute kreisen müssen, infolge der leichten Oxydierbarkeit der SO_3-Salze u. bei der relativ langsamen Resorption derselben vom Magendarmkanal aus, sich im Blute bei Zufuhr geringer Mengen per os nicht anhäufen können. Neben dieser Allgemeinwrkg. der SO_3-Ionen kommen dann aber auch noch in Betracht die lokalen Reizwrkgg., welche die aus den Salzen unter Einw. anderer SS., — speziell der Magensalzsäure — abgespaltene freie SO_2 hervorzurufen vermag. Da die Möglichkeit zum Freiwerden der SO_2 zum mindesten im Verdauungstraktus, im Magen u. Dickdarm, stets gegeben sein kann, so sind deshalb mit Rücksicht auf die Seite ihres Wirksamwerdens die SO_3-Salze hygienisch qualitativ ebenso zu beurteilen, wie die freie SO_2, quantitativ aber wird die Stärke der Wrkg. ganz von den jeweiligen Bedingungen für das Freiwerden von SO_2 abhängen.

Als organische SO_2-Verbb. kommen hier hauptsächlich Glykose- und Acetaldehyd-SO_2 in Betracht, die in Fruchtkonserven u. Mosten enthalten sein können. Wenn man annimmt, dafs im Magen unter den hier obwaltenden Bedingungen für das Freiwerden von SO_2 auch nur 50% der SO_2 aus den Früchten freigemacht werden können, so geht daraus hervor, dafs der zurzeit gestattete SO_2-Gehalt in Früchten von 125 mg auf 100 mg ganz erheblich über das Mafs dessen hinausgeht, was man als unwirksam bezeichnen mufs. Früchte dürften nicht mehr als 10 mg-% SO_2 enthalten; durch eine derartige Vorschrift würde lediglich die zurzeit übliche Imprägnierung der Früchte mit SO_2 verhindert werden. Mit Rücksicht auf die geringere Spaltungsfähigkeit der Aldehyd-SO_2 im Verdauungstraktus wäre beim Wein ein mäfsiger SO_2-Gehalt als weniger bedenklich anzusehen, und das übliche Ausschwefeln der Fässer erscheint deshalb nicht beanstandbar; dagegen mufs man sich gegen die übermäfsige Schwefelung der Fässer u. des Weines mit SO_2 nachdrücklich wenden. (Arch. f. Hyg. **57**. 87—144. Göttingen. Pharmakolog. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

J. Pohl und **E. Münzer**, *Über Entgiftung von Mineralsäuren durch Aminosäuren und Harnstoff.* Im Gegensatz zu EPPINGER (Wien. klin. Wchschr. Nr. **5**. 1906) kommen Vff. zu dem Resultate, dafs eine Entgiftung von Mineralsäuren durch Aminosäuren oder Harnstoff nicht gelingt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 232—33. 30/6. Prag. Pharmak. Inst. der deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

F. Brailsford Robertson, *Studien über den Chemismus der Ion-Proteïdverbindungen. 3. Mitteilung. Über den Einfluſs der Elektrolyte auf die Toxicität der Alkaloide.* (Vgl. PFLÜGER's Arch. **110**. 610; C. **1906**. I. 380 und Journ. of Biol. Chem. **1**. 297; C. **1906**. I. 1791.) Vf. untersuchte den Einfluſs verschiedener Salze auf die Giftigkeit von 14 Alkaloiden auf *Paramaecium*, *Tubifex und Gammarus*. Die Verss. sprechen für die Annahme der Existenz unstabiler Ionenverbb. im Protoplasma, deren Ion leicht durch andere ersetzt werden kann. Das in der gröfseren Menge vorhandene Ion bildet den gröfseren Teil der Verb., und die sauren oder basischen Eigenschaften der Verb. hängen von den sauren oder basischen Eigenschaften des Ions in der Verb. ab. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 507—57. Juni. [3/1.]. California. R. SPRECKELS Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Berghaus, *Die Säuerung des Nährbodens durch Bakterien und ihr Nachweis mittels Harnsäure.* Die Harnsäure ist als Indikator für die auf festen Nährboden gebildete S. besonders deshalb geeignet, weil sie das Wachstum der Bakterien nicht hemmt und durch jede andere S. ausgefällt wird. Das Aussehen der Harnsäurekristalle variiert, je nachdem eine schnelle oder allmähliche Ausscheidung stattgefunden hat. Letztere tritt bei Säuerung des Nährbodens durch Bakterien ein; die dabei ausgeschiedene Harnsäure hat das Aussehen, wie man es bei Unters. von Harnsediment zu beobachten gewohnt ist (Rosettenform). Vf. wandte für den genannten Zweck das Lithiumurat an. Er schüttelte 0,37 g Li_2CO_3 u. 1,36 g Harnsäure mit 100 ccm W. bei 30° und filtrierte. Zu 75 ccm des gewöhnlichen alkal. Fleischwasseragars (2% Agar u. 1% Traubenzucker) wurden 15 ccm obiger Lithiumuratlsg. u. 10 ccm dest. W. gegeben. Stärkere alkal. Rk. dieses Agars muſs durch verd. H_2SO_4 etwas abgestumpft werden. In dem Inneren der auf diesem Agar wachsenden Kolonien zeigen sich beim Wachstum der säurebildenden Bakterien Konglomerate von Harnsäure, die schon makroskopisch sichtbar sind. Nährbouillon eignet sich wenig für diese Rk. (Hygien. Rdsch. **16**. 573—77. 1/6. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Pantanelli, *Proinvertase und Reversibilität der Invertase in Mucor.* Im weiteren Verfolg seiner Studien über die Sekretion der Enzyme (vgl. S. 143) berichtet Vf. über die Existenz einer *Proinvertase* oder eines Zymogens der Invertase in den Zellen von Mucor Stolonifer und Mucedo, das als solches secerniert wird und vielleicht infolge langsamer Oxydation in den aktiven Zustand übergeführt wird. Lüftung begünstigt in der Tat diesen Übergang, der jedoch auch in Abwesenheit von freiem Sauerstoff sich vollzieht. Beschleunigt wird er durch H-Ionen. — Im neutralen und noch mehr im schwach alkal. Medium wird das aktive Enzym schneller zerstört als im sauren, während die Proinvertase auch im alkal. Medium lange Zeit intakt bleibt. Weiterhin zeigt Vf., daſs die Invertase auch einer Synthese des invertierten Zuckers zu einem Disaccharid fähig ist. Diese Reversion ist im sauren Medium nur bei höherer Temperatur (55°) beträchtlich, sie variiert im umgekehrten Verhältnis zu der Acidität der Umgebung und wächst im alkal. Medium innerhalb gewisser Grenzen proportional der Konzentration der OH-Ionen (vgl. Original). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 587—94. [20/5.*] Rom. Physiol. Lab. des k. botan. Inst.) RONA.

H. Thiele und **Kurt Wolf**, *Über die Abtötung von Bakterien durch Licht.* Im Verfolg früherer Unterss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **25**. 650; Arch. f. Hyg. **34**. 43; C. **99**. I. 440; II. 216) über die Beeinflussung der Bakterien durch physikalische Vorgänge haben Vff. solche über die Frage angestellt, ob die Abtötung der Bakterien durch Licht direkt oder indirekt zu Stande kommt, insbesondere ob gewisse Oxydationsprodd. (H_2O_2) dabei nachweisbar sind, und ob die Sauerstoffggw. von Einfluſs ist, ferner welche Lichtstrahlen die Bakterien abzutöten vermögen. In erster Linie kam es darauf an, eine Lichtquelle von möglichst hoher Temperatur für diese Unterss. zu verwenden, wozu sich das elektrische Bogenlicht (Temperatur ca. 3700°) eignet. Bei einigen Verss. wurde eine Quecksilberbogenlampe oder eine neuere Quarzlampe verwendet. Für Kühlung der Kulturen und Umrühren derselben in der Nährlsg. durch ein indifferentes Gas (O oder H) war Sorge getragen. Von den Ergebnissen ist hervorzuheben, daſs bei der Abtötung

der Bakterien durch Licht ein indirekter Einfluſs des Lichtes durch Oxydation des W. (H_2O_2) nicht nachweisbar war. Die Behauptung DIEUDONNÉs, wonach es bei der Abtötung der Bakterien durch Licht von bedeutendem Einfluſs ist, ob O der Luft zugegen ist oder völlig ausgeschlossen wird, konnte nicht bestätigt werden. — In einigen Fällen wurde mittels des ERDMANNschen Reagens die B. von N_2O_2 beobachtet, jedoch unterlassen es Vff. vorläufig, daraus irgendwelche Schlüsse zu ziehen. — Bezüglich der Zeit, innerhalb welcher im Quarzrohr die Bakterien der strahlenden Energie erliegen, sei bemerkt, daſs dies innerhalb 15 Minuten mit der Kohlen- und $7^1/_2$ Min. mit der Hg-Bogenlampe gelang. Dieser stärkere Effekt der letzteren kam dadurch zu Stande, daſs es möglich war, sie der Quarzscheibe bis $4^1/_2$ cm zu nähern. Bei Verwendung gewöhnlicher Bouillon als Aufschwemmungsmedium gelang es nicht, die darin suspendierten Keime selbst bei mehrstündiger Exposition irgendwie zu beeinflussen; sie hielten eine Belichtung von 3 Stunden u. mehr aus. Es liegt dies an der Absorption der ultravioletten Strahlen durch diesen Nährboden. Bei den Verss., wo die Abtötung gelang, war als Aufschwemmungsflüssigkeit Elbwasser oder physiologische NaCl-Lsg. verwendet worden. Später wurde, da auch diese Fll. wenig geeignet für gewisse Verss. erschienen, verdünnte Bouillon angewendet. — Es gelang, bei Verwendung genügend dunkel gefärbten Steinsalzes, selbst in einem Raume, der dem Auge vollkommen finster erscheint, Keime durch Lichtstrahlen abzutöten. Vff. bestimmten genauer das Spektralgebiet, das für Bakterien vernichtend wirkt. (Arch. f. Hyg. **57**. 29—55. Dresden. Hyg. Inst. d. techn. Hochsch.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Die Beziehungen zwischen Bakterienwachstum und Konzentration der Nahrung (Stickstoff- und Schwefelumsatz)*. In einer früheren Abhandlung (Arch. f. Hyg. **48**. 260; C. **1904**. I. 305) hat Vf. nachgewiesen, daſs das Bakterienwachstum mit dem Stoffwechsel der Zelle innig zusammenhänge. In vorliegender Arbeit stellte Vf. Überlegungen über das Wachstum an, die auf die Beantwortung der Frage hinausgingen, ob die Konzentration der Nährlsg. ein biologisches Moment sei, welches zeitliche Unterschiede bis zur Erzielung maximalster Ernten bedinge, oder ob sie zwar keine zeitlichen, wohl aber Intensitätsunterschiede des Lebensprozesses auslöse. Es wurde nachgewiesen, daſs man auf quantitativem Wege den Ansatz und das Wachstum der Bakterien so verfolgen kann, wie es für die Aufstellung gewisser ernährungsphysiologischer Grundregeln notwendig sei. Die Unterss. sind mit einer Proteusart ausgeführt; sie beweisen den Satz, daſs die maximalsten Ernten in gleichen Zeiten von der Konzentration der Nährlsg. abhängig sind, und zwar in absolut regelmäſsiger Weise in allen Fällen. Die Konzentration ist ein Einfluſs, der vom ersten Augenblick ab eine bestimmte fest fixierte Wrkg. äuſsert, über die die biologischen Vorgänge nicht hinauszugreifen vermögen. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daſs wegen erleichterten Eindringens des O in weniger dichte Lsgg. qualitative Änderungen des Umsatzes eingeleitet werden. — Die Ernten stehen stets nach gleichen Zeiten in bestimmtem, von der Konzentration abhängigem, gleichbleibendem Verhältnis, woraus sich ergibt, daſs bei jeder Konzentration ein ähnlicher Wachstumsverlauf der Ernten existiert.

Das Konstante, das die Gleichheit der Verhältnisse bedingt, ist die gleiche Zellenenergie, das gesetzmäſsige Differente die Menge des Überschusses, das Hemmende und Erschöpfende der allmähliche Nahrungsmangel oder aus den Umsetzungen erfolgende Gründe oder endlich das durch den Nahrungsvorrat geförderte Verhältnis zwischen den Zellen im Nährstoffgleichgewicht und den wachsenden Zellen. — Weiter wird dargelegt, daſs die maximalsten Ernten zwar in festem, nicht aber in proportionalem Verhältnis zur Konzentration stehen. Die Wertigkeit der Bakteriennährstoffe sinkt mit zunehmender Verdünnung; sie bewirkt in ge-

wissem Sinne eine Desinfektion, d. h. Abnahme der Bakterienmasse. In den verd. Lsgg. werden die Nahrungsstoffe schlechter von den Bakterien ausgenutzt als in den konzentrierteren. Es wäre aber auch wohl möglich, dafs solche Nahrungsstoffe, wie sie für das Wachstum nötig sind, in den verdünnteren Lsgg. für andere Zwecke der Bakterien benutzt worden sind, worüber Vf. besonders berichtet (vgl. nachstehendes Referat). (Arch. f. Hyg. **57**. 161—92. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Energieumsatz im Leben einiger Spaltpilze.* Vf. hat schon im Jahre 1885 bei seinen Verss. über den Kraftwechsel der Säugetiere den Gedanken ausgesprochen, dafs die Gesetze des Energieverbrauchs auch für die niederen Lebewesen Anwendung finden müfsten, um so mehr als sie gerade im anaeroben Leben wesentlich auf Spaltungen von Nährstoffen u. Freimachen von Spannkraft angewiesen seien. Vf. geht in vorliegender Arbeit auf die Beziehungen zwischen Ansatz und Wachstum in energetischer Hinsicht näher ein. Er zeigt, dafs durch das Bakterienwachstum ein erheblicher Verlust an Energie stattgefunden hat, der zum kleinen Teil auf „Ansatz" u. „Wachstum", zum weit gröfseren Teil auf anderen chemischen Prozessen, die Vf. kurz als „Umsatz" bezeichnet, beruht. Umsatz u. Ansatz sind in ihrem gegenseitigen Verhältnis bei sonst gleichen Zellleistungen von der Temperatur der Zelle unabhängig. Die Gröfse des Energieumsatzes bei einer Spezies ist eine sehr wechselnde; auf dieselbe hat in erster Linie die Temperatur des Protoplasmas bestimmenden Einfluſs. In einer wichtigen Abhängigkeit steht der Energieumsatz zum Wachstum, aber nicht in dem Sinne, dafs Wachstum die Ursache des vermehrten Energieumsatzes wäre; die Ursache des letzteren liegt im Nahrungsstrom von geeigneter Beschaffenheit. Dieser regt den Umsatz an u. bietet zugleich Material für das Wachstum.

Es folgt der Vergleich verschiedener Bakteriensorten (Bact. coli, thermophil., Staphyloc. aur., Pyocyaneus, Bac. diphtheriae, typhi, Vibris cholerae) hinsichtlich des Wachstums u. Energieumsatzes. Der Energieverbrauch tritt bei allen Keimen erheblich hinter den Stoffumsatz zurück; das, was beim Proteus (vgl. vorstehendes Referat) festgestellt wurde, ist also allgemein gesetzmäfsig. Die Temperatur ist, wie dies bei den Kalt- u. Warmblütern auch bekannt ist, nicht die einzige Ursache für die Leistungsfähigkeit des Protoplasmas.

Schliefslich berichtet Vf. über seine Verss., sich mit Hilfe der direkten Kalorimetrie über die quantitative Feststellung des Wärmehaushaltes der Bakterien zu unterrichten. Er zeigt, dafs der Bakterienumsatz stets in der Form einer steil ansteigenden Kurve verläuft, deren Form von dem Nahrungsvorrat bei gleicher Konzentration abhängig war. (Arch. f. Hyg. **57**. 193—243. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Bréaudat, *Über eine neue, Aceton produzierende Mikrobe.* Vf. beschreibt einen neuen chromogenen Bacillus (*B. violarius acetonicus*), der auf peptonhaltigem Nährboden Aceton zu produzieren vermag. Die gebildeten Acetonmengen auf Bouillonkulturen mit 1% Pepton sind gering (0,2—0,4 g auf 1000 ccm), werden aber gröfser (1,3 g auf 1000 ccm), wenn der Nährlsg. Zucker und Calciumcarbonat zugefügt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1280—82. [5/6.*].) RONA.

Mary F. Leach, *Über den Chemismus des Bacillus coli communis.* Die chemische Unters. der Zellsubstanz von Bac. coli comm. (bezügl. Einzelheiten vgl. Original) kultiviert auf 2% Agar, gab ca. 8,5% Asche und 3% Phosphor. Successive Behandlung mit verd. S. und verd. Alkali löst sie vollkommen. Bei Erwärmen mit 1% H_2SO_4 gewonnene Lsg. enthält Kohlehydrate, viel phosphorhaltige N-Verb. u. Basen, aber weder Eiweifs, noch Protamin oder Nukleoproteïde. Die Zersetzungs-

prodd. weisen daraufhin, daſs die Zelle reichlich Nukleïn oder Glykonukleoproteïd enthält. Aus diesem Extrakt fällt A. einen hygroskopischen, toxischen Körper. Der alkal. Auszug enthält Kohlehydrate und eine Nukleïnverb. Zellulose ist nicht gefunden worden. Bei Spaltung mit stärkeren SS. wurden Xanthin und Hexonbasen erhalten; isoliert wurde Lysin als Pikrat. (Journ. of Biol. Chem. 1. 463 bis 502. Juni. [18/1.] Hygien. Lab. der Univ. Michigan. Ann. Arbor. Mich.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Kisskalt, *Die Verunreinigung der Lahn und der Wieseck durch die Abwässer der Stadt Gieſsen, mit besonderer Berücksichtigung der Brauchbarkeit der üblichen Methoden zur Untersuchung von Flußverunreinigungen.* Nachdem Vf. den auf Grund seiner Unterss. ermittelten Grad der Verunreinigung beider Flüsse besprochen, geht er auf eine Kritik der Untersuchungsmethoden näher ein. Er teilt dieselben nach dem Zweck der Unterss. in Methoden zur Feststellung der Infektiosität, der vorhandenen Zers. und der Zersetzungsfähigkeit ein. Eine 4. Gruppe umfaſst die Methoden, welche Stoffe nachweisen, die als Indikatoren für den Einfluſs der Abwässer dienen, ohne direkt Zers. oder Zersetzungsfähigkeit anzuzeigen. Die Veränderungen der Zus. reiner und verunreinigter Flüsse sind von der Temperatur u. der Wassermenge in gewissem Grade abhängig. Vf. stellt hierfür ein Schema auf, für das die Lahn und Wieseck oberhalb und unterhalb Gieſsen als Beispiel dient. Zum quantitativen Nachweis vorhandener Zers. gibt sehr gute Resultate die quantitative Best. der Durchsichtigkeit (Lichtabsorption, nicht die mit groben Fehlerquellen beladene Best. der „Durchlässigkeit“), des NH_3, freien O u. der Keimzahl; weniger leistet die Best. des H_2S, der N_2O_3 und suspendierten Bestandteile. Eine vollkommene Methode zum Nachweis der Zersetzungsfähigkeit wurde nicht gefunden. Von den geprüften Verff. scheint am meisten die „Sauerstoffzehrung“ zu leisten; die Best. der Oxydierbarkeit ist für Flußwasser wenig brauchbar, die des Glühverlustes völlig unbrauchbar. Zur Best. der Infektiosität ist die Ermittlung des Kolititers die beste Methode. (Z. f. Hyg. 53. 305—68. Gieſsen. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Die Chemie der Milch und Molkereiprodukte.* Bericht über die Veröffentlichungen im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 469—72. 16/5.) BLOCH.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung von Milch.* (Vgl. The Analyst 30. 325; C. 1905. II. 1558.) Von den im Jahre 1905 im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company untersuchten 31120 Proben *Milch* entstammten 14828 Proben aus Farmen. Der Fettgehalt weicht im Durchschnitt nur um 0,01% von dem von 1904 ab, ist wie gewöhnlich im Mai und Juni am geringsten und in den Wintermonaten am höchsten; der Unterschied zwischen Morgen- und Abendmilch beträgt wie früher 0,37%.

Eine Probe *menschlicher Milch* hatte folgende Zus.: Trockenrückstand: 13,97%, Fett: 5,61%, Zucker: 6,98%, Proteïde: 1,27%, Asche: 0,18%, feste Nichtfette: 8,36%; die Refraktometerzahl des Fettes betrug bei 35° 51,3, der Durchmesser der Fettkügelchen schwankte von 0,002—0,035 mm.

Rahm wird neuerdings mit fremden Fetten u. mit kondensierter Milch vermischt.

Butter wird mit Kaseïn gefälscht; letzteres läſst sich dem „Quark“ durch verd. NH_3 entziehen und aus dieser Lsg. durch verd. Essigsäure wieder abscheiden; reine Butter enthält nicht mehr als 0,5% Kaseïn.

Ein neues *Konservierungsmittel* erwies sich als KHF_2. (The Analyst 31. 176 bis 178. Juni. [7/3.*].) DITTRICH.

H. Mastbaum, *Mindestfettgehalt und Milchkontrolle in Portugal.* Während ein früheres Gesetz den Mindestfettgehalt der Milch auf 2,7% festsetzte, werden nach einem neuen Dekret 3% verlangt und nur für die in Ggw. des Käufers gemolkene Milch — einem in Portugal üblichen Verf. — 2% zugelassen. Wie die seit 1886, wenn auch nicht gleichmäßig ausgeführten Unterss. zeigen, steigt in den letzten Jahren der Fettgehalt der Milch eigentümlicherweise, je strenger die Verordnungen über die Milchkontrolle werden: 1886: 3,3% Mittel aus 400 Proben und 2,9% aus 206 Proben; 1901: 2,66% aus 39 Proben; 1904: 3,17 und 3,45% aus 95, bezw. 78 Proben und 3,6% aus 237 Proben. Die Unters. einer Anzahl Stallproben ergab 4,1% im Durchschnitt und aus der Butterausbeute berechnet 3,83%. Es ergibt sich daraus, daß der Mindestfettgehalt von 3% für die Lissaboner Milch nicht zu hoch ist. Wenn vereinzelte Kühe oder kleine Viehstapel minderwertige Milch liefern, so ist derartige Milch als „havariert" und nicht als vollwertig anzusehen; eine Bestrafung darf jedoch nicht eintreten. (Chem.-Ztg. **30**. 603—5. 20/6. Lissabon.)

DITTRICH.

Max Rubner, *Über spontane Wärmebildung in Kuhmilch und die Milchsäuregärung.* Die Milch zeigt, wie andere gärende und bakteriell infizierte Substanzen, eine Spontanerwärmung, die aber keinesfalls nur als Milchsäuregärwärme aufgefaßt werden kann. Die Gesamtbilanz der Wärmebildung in 13 Tagen berechnete sich zusammen zu 15,739 Kal., pro Tag 1,21 Kal.; für 1 l Milch würden pro Tag 4,81 Kal. geliefert worden sein (bei 37,5°). Die Menge der in der Säuerungsperiode bis zur Gerinnung entwickelten Wärme war minimal im Vergleich zu den späteren Umwandlungen der Milch. Also gerade in der Wachstumszeit der Milchsäurebacillen ist der energetische Umsatz klein; es können daher überhaupt auch die stofflichen Umsetzungen in der Milch, so lange sie nicht geronnen ist, nicht erhebliche sein. Die konstatierte Wärmebildung wird durch die Umwandlung des Milchzuckers nicht gedeckt, sondern hier hat man zweifellos noch reichlich andere Wärmequellen als die „Gärung". Es entsteht deshalb die Frage, ob der durch Umwandlung des Milchzuckers nicht gedeckte Anteil an Energieverlust etwa auf den Stoffwechsel (oder das Wachstum?) der Bakterien zu beziehen sei. Es wäre möglich, daß die Gerinnung des Kaseïns von Wärmeentw. begleitet wird. Die Verss. erwiesen jedoch, daß bei der Milchsäuregärung die Lösungswärme der Milchsäure u. die Wrkg. der Milchsäure auf die Milchsalze in Betracht kommt, aber nicht die Labgerinnung. Da man annehmen darf, daß in der Säuerungsperiode fast ausschließlich Milchsäurebildner wachsen, so folgt hieraus, daß Milchsäuregärung nur einen Teil des Energieumsatzes der Bakterien ausmacht, und zwar weniger als die Hälfte des ganzen Umsatzes. Die Milchsäuregärung stellt wohl zumeist eine zwar äußerlich durch die Gerinnung sehr markante, aber quantitativ kaum so bedeutungsvolle Etappe in der Gesamtheit aller die Milch zers. Vorgänge dar, als man bisher angenommen hat. Die Menge der Kalorien, welche die Milch entwickelt, bis sie gerinnt, bewegte sich zwischen 0,259—0,322 kg-Kal. pro 250 ccm. Unterss. über weitere Zerss. in der Mich zeigten ebenfalls, daß weder die Gärung, noch die sonstige Zuckerzers. die Wärmeproduktion ganz erklärt, sondern andere Materialien, Eiweiß oder Fett, mit in den Zersetzungsprozeß hineingezogen werden mußten.

Der gewöhnliche Prozeß der Milchsäuregärung muß — nach den kalorimetrischen Ergebnissen — komplizierter verlaufen, als bisher angenommen wurde. Die Milchsäuregleichung allein stellt keine Gleichung für den Lebensprozeß der betreffenden Bakterien dar. (Arch. f. Hyg. **57**. 244—68. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Adolf Reitz, *Bakteriologische Untersuchungen mit der Stuttgarter Markt- und Handelsbutter.* Im Ganzen wurden 100 Butterproben mit 140 Versuchstieren auf Tuberkelbacillen untersucht, wovon aber 6 Proben in Wegfall kommen, weil die

Versuchstiere an Peritonitis starben. Die anderen 90 Proben entstammten 90 verschiedenen Bezugsquellen (88 verschiedenen Molkereien). In 8 der Proben (= 8,5%) konnten Tuberkelbacillen gefunden werden. Der Nachweis der letzteren gelang durch Kultur auf festem Nährboden (Heydenalbuminose u. Agar) nicht; ebensowenig konnte das tinktorielle Verf., ausgeführt mit dem Bodensatz nach der ROTHschen Methode, den Tiervers. ersetzen. Auch gelang es nicht, die Tuberkelbacillen aus den Organen der kranken Tiere auf Nährböden zu isolieren. Dieser Mifserfolg deckt sich mit denjenigen vieler anderer Autoren. „Pseudotuberkulöse Veränderungen konnten bei den Versuchstieren niemals gefunden werden. Das Injektionsverf., den Bodensatz der Butter in die Muskulatur der inneren u. hinteren Fläche des Hinterschenkels einzuführen, bewährte sich bei den Butterunterss. und ist geeignet, die seither angewandte intraperitoneale Injektion zu ersetzen. Vf. spricht für die Einführung des Pasteurisierens der Milch und des Rahms in die württembergschen Molkereien. (Arch. f. Hyg. 57. 1—28. Stuttgart. Bakt. Unters.-Stat. d. Stadt.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Minerogenese und Stabilitätsfelder der Minerale.* Ziel der Minerogenese mufs sein, für jedes Mineral in Bezug auf Druck, Temperatur und Konzentration die Grenzen festzustellen, innerhalb deren es sich aus einer Lsg. bilden kann. Nach einer allgemeinen Schilderung des Einflusses von Druck, Temperatur, Konzentration, Viskosität kommt Vf. ausführlich auf die Stabilitätsfelder polymorpher Verbb. zu sprechen, und zwar hauptsächlich auf die B. des Wollastonits, Orthoklas und Analcim. Für den *Wollastonit* stehen abschliefsende Unterss. noch aus. Vf. glaubt, das Stabilitätsfeld auf unter 400° (vielleicht 300°) nach unten, auf 1000—1100° nach oben abgrenzen zu sollen, u. erhielt den Rkk. nach das Mineral, indem er Calciumdicarbonat u. gefällte Kieselsäure in der SARASINschen Röhre bei 400—425° mit W. (auf 11 g Gemenge 45 g W.) 8 Tage lang digerierte. — *Orthoklas* entsteht aus reiner Schmelze der Viskosität wegen nicht, ist aber unter 1100 bis 1150° stabil, wenn F. durch viskositätsvermindernde Zusätze so weit herabgesetzt wird. Nach unten hin geht das Stabilitätsfeld für Schmelzen in das über, in dem sich das Mineral aus Lsgg. bilden kann. Vf. erhielt aus Kalihydrat, W.-haltiger Kieselsäure und Tonerdehydrat im Molekularverhältnis 4 g $KAlSi_2O_6$ bei 8tägiger Behandlung mit 45 g W. bei 400° Blättchen und Leistchen, die optisch dem Orthoklas entsprachen. Ob auch bei niedrigen Temperaturen Orthoklas entstehen kann, ist fraglich, die Naturprodd., an die gedacht werden könnte, dürften sich bei erhöhter Temperatur gebildet haben. Durch Verdünnung dürfte die Orthoklasbildung im Gegensatz zur Quarzbildung beschleunigt werden, experimentell dürften für den Feldspat 370° als untere Stabilitätsgrenze anzusehen sein, möglicherweise aber liegt der untere Bildungspunkt wesentlich tiefer. Der dem Orthoklas nahe verwandte Leucit scheint aus Lsgg. erst bei über 530° zu entstehen. — Das Stabilitätsfeld des *Analcims* liegt nach den vorliegenden Verss. zwischen 180 und 410—435°. Experimente zeigten, dafs aus Natrolithmischung bei 90° Natrolith entsteht, bei 190° aber Analcim; umgekehrt aus Analcimmischung bei 90° und Impfung mit Natrolith letzterer, bei 190° jedoch Analcim. (TSCHERMAKS Mitt. 25. 79—112.) ETZOLD.

F. Cornu, *Fluorit als Bildung der Teplitzer Therme.* Es wurden Quarzporphyrblöcke, die von Hornsteingängen durchtrümert waren, gefunden. In Klüften eines solchen, Barytfragmente umschliefsenden Hornsteinganges wurden Krusten

von dunkelvioletten Flufsspatoktaederchen beobachtet. Auch imprägnierte Fluorit Quarzporphyrblöcke u. bildete die Hauptmasse eines porösen, sandsteinartigen Gesteines. In letzterem Falle war er farblos. Von dem Quarzporphyr waren hier nur noch die Quarzkörner unverändert erhalten, die Feldspate waren in Aggregate von Kaolintäfelchen umgewandelt. HIBSCH konnte das fluoritisierte Gestein anstehend im Quarzporphyr der Sandhöhe beobachten. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 234—35.) ETZOLD.

O. Mügge, *Über die Kristallform und Deformationen des Bischofits und der verwandten Chlorüre von Kobalt und Nickel.* Der *Bischofit* stammte von dem Werk der Hercynia in Vienenburg u. mufste wegen seiner Zerfliefslichkeit sehr vorsichtig behandelt, am besten im Winter bei Ostluft im scharf geheizten Zimmer untersucht werden. Bis jetzt scheinen nur künstliche, mit Firnis überzogene Kristalle von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gemessen worden zu sein, doch herrscht mit den vom Vf. erhaltenen Resultaten genügende Übereinstimmung. Vf. konstatierte an den gestreckten bis säuligen Kristallen das monokline System, 1,38724 : 1 : 0,85427, $\beta = 93° 42'$. Die Kristalle gleiten sehr leicht längs {110}, die Bewegung erfolgt längs der Kante $[110 : 20\bar{1}] = [1\bar{1}2]$. Vermutlich handelt es sich nicht um bloſse Translation; Messungen der verschobenen Flächen ergaben, dafs die Winkeländerungen ganz bestimmte Werte besitzen, dafs speziell $110 : 1\bar{1}1$ stets in sein Komplement zu 180° übergeführt wird. — *Kobaltchlorür*, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, bildet monokline, kurze Säulen, 1,4573 : 1 : 0,9445, $\beta = 57° 46'$, besitzt basische Spaltbarkeit. Die Kristalle gehen leicht durch Druck Schiebungen ein (Schiebungsrichtung die Kante $[100 : \bar{1}11] = [0\bar{1}1]$). — *Nickelchlorür*, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, monoklin, 1,4792 : 1 : 0,9468, $\beta = 57° 58'$. basische Spaltbarkeit, durch Druck Zwillingslamellen von analoger Orientierung wie beim Kobaltsalz. Wegen der zahlreichen mikroskopischen u. optischen Details sei auf das Original verwiesen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 91—112. 30/6. Königsberg.) HAZARD.

E. Monaco, *Über den Giobertit des Val della Torre (Turin).* Das Mineral wird zur Herst. von Zement gewonnen, bildet, untermischt mit grünen Zersetzungsprodd. u. weifsem Opal, bis mehrere dm mächtige Adern im zers. Lherzolith, hat Härte 2,5, D. 2,5, muscheligen Bruch und besteht aus 11,64 SiO_2, 36,25 CO_2, 2,10 CaO, 41,35 MgO, Sp. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 8,73 H_2O. Die SiO_2 bleibt beim Auflösen in HCl zurück. (Portici **1905**. 5—7; Sep. v. Vf.; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 333. 30/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

F. Cornu, *Nephelinausscheidlinge in den Tinguaitporphyrgängen von Skritin.* In dem im Trachyttuff aufsetzenden Gestein wurden reichliche, bis 1 cm grofse, fleischrote Nepheline beobachtet. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 235.) ETZOLD.

Juan D. Villarello, *Asbestartiges Mineral vom Rancho Ahuacatillo, Zinapecuaro, Mexiko.* Das gelblichweifse, blättrige, undurchsichtige, milde, an der Zunge hängende, bergkorkähnliche Mineral hat Härte 2,5, D. 2,18 und die Zus. 52,84 SiO_2, 19,02 Al_2O_3, 1,91 Fe_2O_3, 4,61 CaO, 1,56 MgO, 0,52 Na_2O, 0,13 K_2O, 16,75 H_2O, 2,60 CO_2. Daraus berechnet Vf. die Formel $CO_3Ca + H_{10}Al_2Si_3O_{14}$. Der Kalk ist wohl als Kalkspat bloſs eine mechanische Beimengung. Das Mineral, welches aus ungemein biegsamen Lamellen besteht, gehört in die Kaolingruppe, nähert sich am meisten dem Montmorillonit (69,39% l. in HCl), ist als Asbest wenig, dagegen zur Backsteinfabrikation sehr tauglich. (Parergones del instituto geologico de Mexiko **1**. 133—49. Nr. 5; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 342. 30/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

V. Neuwirth, *Die Zeolithe aus dem Amphibolitgebiet von Zöptau.* Vf. beschreibt

aus einem Steinbruch zwischen Marschendorf und Stettenhof Desmin, Heulandit, Apophyllit und *Chabasit*. Letzterer kommt in bis 5 mm grofsen Rhomboedern vor und besteht nach SCHIERL aus 49,5 SiO_2, 20,1 Al_2O_3, 9,0 CaO, 21,2 H_2O, sowie Spuren von Na_2O, K_2O, FeO, MgO. (Zeitschr. d. mähr. Landesmuseums **5**. 152—62; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 343—44. 30/6. Ref. SLAVIK.) HAZARD.

Giovanni d'Achiardi, *Ein wahrscheinlich neuer Zeolith der Insel Elba.* Im Pegmatit von San Piero in Campo sitzen, zu Gruppen vereinigt, kleine achtseitige, farblose bis weifse, lebhaft glänzende Pyramiden mit kleiner Basis u. Härte 4—4½ bei D. 2,165. Aus den Analysenzahlen 13,51 H_2O, 61,41 SiO_2, 11,15 Al_2O_3, 5,52 CaO, 1,14 SrO, Sp. MgO, 3,31 K_2O, 2,06 Na_2O ergibt sich die Formel $3Na_2O \cdot 3K_2O \cdot 9CaO \cdot 10Al_2O_3 \cdot 90SiO_2 \cdot 70H_2O$, welche Vf. auf $(Na_2, K_2, Ca)_5Al_4Si_{18}O_{45} + 14H_2O$ (oder $13H_2O$) vereinfacht. Die Zus. ist ähnlich der des Heulandits, alle anderen Eigenschaften sprechen für ein neues Mineral. (Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. **1905**. 15/1. 8 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 344—45. 30/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

Otto Schneider, *Vorläufige Notiz über einige sekundäre Mineralien von Otavi (Deutsch Südwestafrika), darunter ein neues Kadmiummineral.* Aus der Oxydationszone der von der Tschumebgrube abgebauten Kupfererzlagerstätte beschreibt Vf. kurz: Kupferlasur, Malachit, Aurichalcit, Cerussit, Pyromorphit, Linarit, Zinkspat, Olivenit, Greenockit und ein neues Mineral. Dasselbe kleidet in Form von weifsen bis rötlichen Krusten Hohlräume aus u. bildet Rhomboederchen mit einem Kantenwinkel von etwa 80°. Es besitzt starken metallischen Diamantglanz und besteht aus reinem basischen Cd-Carbonat mit 61,5% Cd. Vf. schlägt den Namen *Otavit* vor. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 388—89. 1/7. Berlin.) HAZARD.

John Eyermann, *Mineralogische Notizen.* Aus einem Steinbruche am Delaware, nahe Lambertville, New-Jersey, beschreibt Vf. schilfige, kugelförmige Aggregate von *Stilbit* (1. Zus. einer gelben Varietät, D. 2,209), bis 15 mm lange, gewöhnlich auf Kalkspat sitzende, spiefsige Kristalle von *Natrolith* (2., D. 2,228), nilgrünen, meist derbe, dünne Schnüre bildenden *Prehnit* (3., D. 2,952). — Milchweifser *Orthoklas* von Marble-Hill, New-Jersey, hat D. 2,609 und Zus. 4. — Silberweifser *Biotit* von Easton hat D. 2,712 u. Zus. 5, dunkelbrauner D. 2,88 bei Zus. 6. — *Prochlorit*, lichtgrün, vom Williams Bushkill-Steinbruch hat D. 2,533 und Zus. 7. — Weifser *Asbest* vom Delaware River-Steinbruch hat die Zus. 8. — *Serpentin*, weifs, meerschaumähnlich, aus Williams' Delaware-Steinbruch weist D. 2,363 u. Zus. 9, *Meerschaum* von Middletown, Delaware Co., Pa., die Zus. 10 auf. — *Turmalin* bildet bis 60 mm lange Kristalle im Quarz vom Bushkill Creek bei Easton, Zus. 11, D. 2,991.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	58,53	15,84	—	—	8,02	—	0,63	1,65	14,67
2.	47,80	27,19	—	—	1,50	—	11,62	1,68	9,99
3.	43,25	20,29	4,87	—	26,76	—	0,59	—	4,38
4.	65,73	17,21	2,58	—	2,69	—	2,41	9,59	—
5.	41,07	23,34	4,35	—	—	23,00	1,60	6,30	0,26
6.	40,32	18,03	5,80	—	0,46	24,79	—	10,50	0,25
7.	34,01	15,74	—	5,70	0,14	31,20	—	—	12,69
8.	55,25	—	—	2,18	12,66	30,19	—	—	—
9.	44,21	2,72	—	0,52	0,24	40,55	—	—	12,42
10.	44,58	Sp.	—	2,13	Sp.	39,49	—	—	12,91
11.	35,57	24,72	1,17	9,40	3,42	8,29	2,10	0,40	4,23

	TiO_2	B_2O_3	Li_2O	F.
11.	0,18	10,10	Sp.	Nicht best.

(Amer. Geologist **34**. 43; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 352—54. 30/6. Referent BAYLEY.) HAZARD.

C. Schmeifser, *Bodenschätze und Bergbau Kleinasiens.* Aus der Zusammenstellung der überall verstreuten Notizen sei hervorgehoben, dafs von Bodenschätzen Kleinasiens in Frage kommen: Meerschaum, Pandermit (Ca-Borat), Schmirgel, Chromeisenstein, Steinkohle, Manganerze, Braunkohle, lithographische Schiefer, Marmor, Salz, Seifenstein, Walkerde, Kupfer- und Bleierze, sowie später sicherlich Petroleum, Asphalt, Phosphat. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 186—96. 19/6.) ETZOLD.

M. Gary, *Verwitterung von Marmor.* Auf Marmor wirken am schädlichsten u. für die Verwitterung kommen am meisten in Betracht: O, CO_2 und W. in Form von Ndd., ferner ist aber noch zu berücksichtigen die sehr schädliche Wrkg. der Rauchgase und des Strafsenstaubes. Zu den Verss. diente Marmor von a) Laas in Tirol, I. Qualität, b) Carrara, II. Qualität u. c) Pentelikon. Unter Befolgung der von SEIPP (Die Wetterbeständigkeit der natürlichen Bausteine, Jena 1900, S. 46) aufgestellten Grundsätze wurden aus den Marmorproben Plättchen herausgesägt, getrocknet, gewogen u. zunächst in Flaschen mit CO_2-haltigem W. durchgeschüttelt. Ferner wurden die Plättchen der Einw. des fallenden Wassertropfens, der von schwefliger S., sowie von Staub u. Sand (Sandstrahlgebläse) ausgesetzt u. schliefslich noch einer natürlichen Verwitterungsprobe auf dem Dache der Versuchsanstalt unterworfen. Die Verss. zeigen, dafs man auf diesem Wege ein Bild von der gröfseren oder geringeren Wetterbeständigkeit verschiedener Marmorsorten gewinnen kann. Am widerstandsfähigsten erwies sich Pentelikon, dann kam Carrara II, zuletzt Laaser Marmor, doch werden erst weitere Verss. entscheiden müssen, ob diese Reihenfolge stets die gleiche sein wird. Jedenfalls sollte man Marmorblöcke, die für kostbare Bildwerke bestimmt sind, vor der Verarbeitung prüfen. Die Örtlichkeit, an der der Marmor zur Verwendung kommt, wird auf seine Beständigkeit von wesentlichem Einfluſs sein. Abgesehen von der Einw. der Rauchgase, wird kühle, feuchte Witterung dem Marmor weniger günstig sein als warme und trockne Luft. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **24**. 14—29. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.].) ROTH-Cöthen.

J. H. Pratt, *Schwefel und Pyrit in den Vereinigten Staaten.* In Louisiana an der Golfküste bei Iberia und Calcasieu befindet sich ein mächtiges Schwefellager 350 Fufs tief unter einem von Triebsand unterlagerten Sumpf. Zur Gewinnung wurde ein weites Rohr hinabgelassen, in welchem sich engere befinden. Durch jenes hinabgepreſster Dampf schmilzt den Schwefel, der alsdann durch die engen Rohre heraufgepumpt wird. In Texas ist S als derbe, bläulichgraue M. oder in Form kleiner Kristalle in Gips eingewachsen. Der erloschene Sunset Mountain in Arizona enthält im Krater reichlich S als Sublimationsprod. In Nevada macht S 8—90% von Ca- u. Mg-haltigen Gesteinen aus. Der Pyrit wird als Nebenprod. beim Kohlenbergbau gewonnen („coal brasses"), bei Hot Springs in Arkansas hat ein 75 Fufs mächtiger, 3000 Fufs weit aufgeschlossener Quarz-Pyritgang einen 15 Zoll dicken Teil von reinem Pyrit (Min. Resources of the United States **1903**. 29; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 328—29. 30/6. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

G. d'Achiardi, *Zinnoberlagerstätte vom Kap Kara-Burun in Kleinasien.* Zinnober kommt daselbst in einem schwarzen, schieferartigen Gestein vor, in dessen Nähe

ein Plagioklasbasalt den Hippuritenkalk durchbricht. Das erzreiche Gestein ist ein quarzitisches Zerreibungsprod. auf einer Spalte, in die, sowie in die Ruscheln bis in die feinsten Hohlräume der mit den Basalten genetisch verbundene Zinnober eindrang. Das Ausbringen beträgt jetzt 2,25—2,30% Hg, in der Tiefe hofft man auf reichere Anbrüche. (Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Proc. Verb. **13**. 173—76; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 331. 30/6. Ref. DECKER.) HAZARD.

Bruno Wetzig, *Beiträge zur Kenntnis der Huelvaner Kieslagerstätten.* Vf. tritt für die Auffassung der Kieslager als Sedimente ein und findet dieselbe in erster Linie bewiesen durch die Existenz aller möglichen Abstufungen von reinem Kieslager zu mehr oder weniger mit Kies imprägnierten und schliefslich völlig tauben Schiefern. Vollkommen analog verhalten sich die *Manganerzlagerstätten.* Auch sie sind durchaus parallel zur Schichtung eingelagert und bilden Lagerzüge, dabei ist das Ausgehende wie ein eiserner Hut in Jaspis u. Braunstein umgewandelt, die protogenen Mangancarbonate und -silikate aber wurden erst in der Tiefe entdeckt. Die Form aller der Lagerstätten erklärt Vf. durch die Annahme, dafs die Sedimentation in Lagunen erfolgte. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 173—86. 19/6. Huelva.) ETZOLD.

A. Pelikan, *Über zwei Gesteine mit primärem Analcim nebst Bemerkungen über die Entstehung der Zeolithe. Analcim-Nephelin-Phonolith* von Schönfeld bei Kamnitz in Böhmen. Das grünlichgraue, uneben dünnplattig abgesonderte, deutlich porphyrische Gestein enthält Einsprenglinge von Feldspaten (Orthoklas, Natronorthoklas), Pyroxen, Magnetit. Im Dünnschliffe findet man noch Hauyn oder Nosean, Nephelin, Zirkon, Apatit und Titanit, sowie Hainit. Am interessantesten aber ist der die Zwischenräume zwischen den Feldspaten, Pyroxenen und dem Nephelin ausfüllende Analcim. Derselbe könnte nach dieser Lagerung sekundär sein, doch beweist sein Verhältnis zum Nephelin die primäre Natur. Der Analcim weist nämlich dort Kristallformen auf, wo Nephelin und Analcim aneinandergrenzen, und zwar ragt letzterer in jenen hinein. Ende der Nephelinphase und Anfang der Analcimphase griffen also übereinander, der Analcim schied sich in einem Zuge mit den übrigen Gemengteilen aus, ist nicht das Prod. einer Gesteinsumwandlung. — *Analcimphonolith* vom Kubatschkaberge nordwestlich von Praskowitz a. d. Elbe. Kurz vor der Bahnstation Radzein (Lobositz-Teplitz) steht ein lichtgraues Gestein an, das in dichter Grundmasse dünne, schwarze Pyroxensäulchen (Ägirinaugit), sowie quadratische Durchschnitte von Sodalithmineralien aufweist. Die Feldspäte (spärlich Plagioklas [$Ab_{50}An_{50}$], hauptsächlich Orthoklas [Natronorthoklas]) kommen in allen Dimensionen von Kristallen bis zu Mikrolithen vor und enthalten häufig Einschlüsse von Sodalithmineralien. Von letzteren ist augenscheinlich Sodalith und Hauyn vorhanden, welche zu den ältesten Ausscheidungen zählen. Aufserdem sind noch etwas braune Hornblende, Titanit, Apatit, Magnetit und schliefslich Zeolithe zugegen. Diese (hauptsächlich Analcim, weniger Natrolith) füllen die Zwischenräume zwischen den anderen Gemengteilen aus und durchtränken oft das Gestein so vollständig, wie es nur bei sehr weit vorgeschrittener Zers. möglich wäre, wenn die Zeolithe derselben ihre Entstehung verdankten. Gegen eine solche spricht der ganze Zustand des Gesteins, sowie der Umstand, dafs der Analcim mit Kristallflächen in den Feldspat eingreift. In beiden beschriebenen Fällen liegt also die Analcimbildung im direkten Zuge der Gesteinsverfestigung. Vf. erinnert daran, dafs GUTHRIE den kontinuierlichen Übergang von Schmelzung in Lsg. nachgewiesen hat, und meint, die Analcimbildung markiere gerade den Wendepunkt, wo die silikatische Schmelzlsg. in die wss. Lsg. im landläufigen Sinne umschlage. Bauschanalysen der Gesteine sind beigegeben. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 113—26. Prag.) ETZOLD.

E. Becker, *Der Roſsbergbasalt bei Darmstadt und seine Zersetzungsprodukte.* Von dem frischen u. zersetzten Basalt u. Dolerit werden Analysen mitgeteilt. Hier interessiert der im Südbruche auftretende Hügel von zersetztem Basalt, der Apatit u. *Phosphorit* in derartiger Menge enthält, daſs man fast von einem Phosphoritberge sprechen könnte. Die Phosphate bilden bis kopfgroſse, weiſse oder gelbliche, feinkristalline Knollen und werden aus der Auflösung des Apatits im Basaltgrus hergeleitet. Die groſse Phosphatmenge wird aus der Apatitanreicherung in den Salbändern der Nephelinitapophysen gegen den feinkörnigen Basalt hin und einer angenommenen entsprechenden Anreicherung durch pneumatolytische Vorgänge an der Grenze des Nephelinits gegen den Basalt überhaupt erklärt. Der Apatit ist F-haltiger Chlorapatit. Ein Phosphorit- (Apatit-) Knollen enthielt 60,16 SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 und, auf 100 berechnet, einen Rest von 57,70 CaO, 42,33 P_2O_5, 5,95 Cl sowie CO_2 und F. In weiſsem Phosphorit wurden 47,59 CaO, 37,78 P_2O_5, 10,38 SiO_2 gefunden. Der Phosphorit ist ll. und wie das auf der Südwestseite gelegene, nach LÜDECKE 3,73% P_2O_5 enthaltende Tufflager zur Aufbereitung auf P-haltige Düngstoffe geeignet. (N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 367—71. 30/6. Ref. MILCH.) HAZARD.

L. Duparc u. F. Pearce, *Geologische und petrographische Untersuchungen im Nordural in der Rastesskaya und Kiselowskaya-Datcha.* Von einem Magma werden Pyroxenite, Tilaite, Norite, Dunite, Uralitgabbros u. gangförmige Garewaite sowie Pegmatite hergeleitet. Als *Tilaite* werden Gesteine bezeichnet, die den früher als Olivingabbro bezeichneten, aber dafür eigentlich zu feldspatarmen u. basischen Gesteinen sehr nahe stehen u. auch unter den von LÖWINSON-LESSING beschriebenen uralischen Typen wiederkehren. Augit und Olivin sind Hauptgemengteile, dazu kommen, namentlich in magnetitreichen, grüner Spinell mit Biotitsaum, Hypersthen, Hornblende, stets untergeordneter basischer Feldspat. Bei ihrer „kryptitischen" Struktur bilden die Augite einen vielfach von kleinen Feldspaten u. etwas Magnetit gleichsam durchlöcherten Untergrund, werden bisweilen auch einsprenglingsartig. Übergänge zu normalen Gabbros u. Pyroxeniten sind häufig. (Analyse 1.) — Beim *Garewait* liegen unregelmäſsig begrenzte Pyroxeneinsprenglinge, oft ganz schwarz von strichförmigen Einschlüssen, in einem kleinkörnigen Gemenge von Magnetit, Chromit, Olivin (reichlich), Pyroxen (wenig), Amphibol u. Feldspat (Analyse 2) (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 154—55; C. **1904**. II. 613).

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust
1.	45,43	9,44	—	4,86	7,87	15,08	16,10	0,21	1,01	—
2.	42,84	3,60	3,04	5,69	8,48	11,41	24,60	0,42	0,61	1,80

(Mém. soc. phys. et d'histoire nat. de Genève **34**. 383—602; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 386—89. 30/6. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

A. M. Ossendowski, *Die fossilen Kohlen und Kohlenstoffverbindungen des fernen Ostens Rußlands vom Gesichtspunkt deren chemischer Bestandteile.* Eine Beschreibung der den verschiedensten Formationen angehörigen Kohlenvorkommnisse der Mandschurei, des Amurgebietes, der Insel Sachalin u. der nördlichsten sibirischen Küstenstriche am Stillen Ozean. Zahlreiche Analysen u. Angaben über die Wärmekapazität sind beigegeben. *Naphta* ist auf der chinesischen Halbinsel nachgewiesen worden u. scheint auf Sachalin wirtschaftliche Bedeutung erlangen zu können. Es gehört dem Miocän an, hat D. 0,8961—0,902, bis 150° unbedeutende Spuren von Bzn., bis 270° 30,10% Kerosin, bis 300° 14,72% Pronaphta, bis 360° 45,78% Mineralöle und 9,40% Masut (Rückstände), ist demnach frei von fremden explosiblen Beimengungen u. also für die Schiffahrt das „beste, ungefährlichste Heizmaterial". —

Kyr, an der Luft kondensiertes Naphta, ist auf Sachalin sowohl ober- als unterirdisch auf weiten Strecken vorhanden, stellt eine elastische, schwarze, stark nach Naphta riechende, mit langer, leuchtender, stark rauchender Flamme verbrennende, hellgelbe Asche hinterlassende M. dar, in der nachgewiesen wurden: 0,73 Feuchtigkeit, 0,22 Asche, 8,48 aschenfreier Koks, 2,80 S, 90,57 flüchtige Bestandteile. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **54**. 325—29. 339—43. 349—55. 23/6.—7/7.) ETZOLD.

E. Ludwig, Th. Panzer u. E. Zdarek, *Über die Vöslauer Therme.* Von der wiederholt analysierten Therme wurde erneut eine Analyse angefertigt. Das auf der Scheide zwischen alpiner Trias (Hauptdolomit, Dachsteinkalk, Kössener Schichten) und mediterranem Miocän (Strandkonglomerate, Breccien, Badener Tegel) hervorquellende W. hat 23,3° und lieferte für 10000 g 0,040 K_2O, 0,148 Na_2O, 1,434 CaO, 0,018 SrO, 0,681 MgO, 0,003 Fe_2O_3, 0,002 MnO, 0,001 Al_2O_3, 0,151 Cl, 1,274 SO_3, 0,002 P_2O_5, 0,004 B_2O_3, 2,483 CO_2, 0,115 SiO_2, außerdem Spuren von Li, Cs, Rb, As, J, Br und Ameisensäure bei $D^{18,4}$. 1,001084. Es ist eine Akratotherme, deren Gehalt sich, soweit die alten Analysen einen Vergleich gestatten, nicht geändert hat. (TSCHERMAKs Mitt. **25** 157—78.) ETZOLD.

Friedrich Berwerth, *Das Meteoreisen von Kodaikanal und seine Silikatausscheidungen.* Das Eisen fällt dadurch auf, daß die Eisenmasse ein wenig beobachtetes Gemenge von oktaedrischen Eisenkörnern darstellt, zwischen denen ungewöhnlich kugelig geformte Silikatmassen ausgeschieden liegen. Letztere zerfallen in Sphärokristalle u. in Glaskugeln. Die Sphärokristalle bestehen (dem abnehmenden Mengenverhältnis nach geordnet) aus: Weinbergerit, Diopsid, Bronzit, Apatit und Chromit. Der *Weinbergerit* ist ein neues Silikat, das radial strahlige Aggregate zusammensetzt, schalige Zus. nach der Basis aufweist, optisch negativ ist, schwache Licht- u. Doppelbrechung besitzt u. sich wahrscheinlich an die Stelle eines anderen Minerals gesetzt hat. Die Analyse:

SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
42,00	0,70	0,88	28,75	9,42	0,98	Sp.	3,87	4,47	2,57	3,19	2,17

führt, wenn man das Eisenoxyd auf Oxydul umrechnet u. die dem Apatit u. Chromit entsprechenden Mengen an Kalk u. Eisenoxydul herausnimmt, sowie den Wassergehalt vernachlässigt u. schließlich TiO_2 zu SiO_2 schlägt, auf 51 Tle. des Pyroxenkerns RSi u. 18 Tle. des Nephelinkernes NaAlSi, oder in der Molekularformel ausgedrückt: $9(2SiO_2 \cdot Al_2O_3[KNa]_2O) + 51(Fe, Mg, Ca)SiO_3$. Wird ferner Kalk u. Magnesia auf Eisenoxydul und Kali auf Natron umgerechnet, so lauten die Analysenzahlen: 45,31 SiO_2, 39,44 FeO, 10,04 Al_2O_3, 5,21 Na_2O u. die Formel: $NaAlSiO_4 + 3FeSiO_3$ oder $6(SiO_2, FeO) + (SiO_2)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$. Bezüglich der feineren Struktureigentümlichkeiten sei auf das Original verwiesen. (TSCHERMAKs Mitt. **25**. 179—98.) ETZOLD.

August Becker, *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches.* Alle Berechnungen führen zu dem Schluß, daß sich die radioaktiven Substanzen nur bis zu einer gewissen Erdtiefe finden. Daher ist eine Best. der Radioaktivität von aus der Tiefe kommenden Mineralien von Interesse. Vf. untersucht in Ischia und Torre Annunciata gesammelte Asche vom letzten Ausbruch. Eine zeitliche Änderung ließen die Präparate nicht erkennen. Pro g Substanz ist die Zerstreuung $\frac{\text{Volt}}{\text{Stunde}}$ nach Berücksichtigung der natürlichen Luftleitung für zwei Asche- und vier Lavaproben 0,0115—0,0193, während die Zahlen für Uranpecherz und Urankaliumsulfat 462 und 84,4 sind. Vergleich mit Gartenerde zeigt, daß die Radioaktivität der Asche und Lava kleiner ist, als diejenige der meisten Schichten

der Erdoberfläche. 1 ccm Lava muſs ca. 2×10^{-11} g Ra enthalten. Der F. der Lava ist 1150°. Danach müſste die Lava aus ca. 30 km Tiefe stammen. Von 30 bis 75 km Tiefe scheint die Radioaktivität der Erdmasse dem Nullwert zuzustreben. Jedenfalls rührt die hohe Temperatur in den Vulkanen nicht von einer Anhäufung radioaktiver Substanzen her. (Ann. der Physik [4] **20**. 634—38. 26/6. [5/6.] Kiel.) W. A. ROTH-Greifswald.

Silvestro Zinno, *Analyse von Aschen, die während des letzten Ausbruches des Vesuvs gefallen sind.* Die Aschen der Tage vom 4—7. April 1906 waren schwarz, sehr schwer, sandig, geruchlos von D. 4,73, wenig magnetisch, bei 15° ca. zu 2,32% in W. l., reagierten weder basisch, noch sauer. Nach der Analyse enthielten sie SiO_2, Al_4SiO_8, Fe_2SiO_4, NaCl, KCl, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, Fe_3O_4, $FeTiO_3$ (?). Die Aschen, welche nach dem 7. April fielen, waren rötliche, unfühlbare Pulver, erschienen u. Mk. als kleine Kristalle, enthielten wenig H_2SO_4 u. HCl u. im wesentlichen die obigen Bestandteile, jedoch mit gröſserem Gehalt an Al_4SiO_8 u. Fe_2O_3 u. auſserdem etwas Mn und NH_4Cl. (Mon. scient. [4] **20**. II. 519. Juli. [1/5.] Neapel.) MEUSSER.

Arrien Johnsen, *Vesuvasche vom April 1906.* Die am 5. April in Neapel gefallene Asche lieſs Leucit, Augit, Plagioklas (Ab_3An_7), Magnetit, Apatit, hellbraunes Glas erkennen, bestand aus 48,8 SiO_2, 17,7 Al_2O_3, 4,8 Fe_2O_3, 4,9 FeO, 4,3 MgO, 10,2 CaO, 0,6 Na_2O, 8,7 K_2O, entspricht also einem Leucittephrit. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 385—87. 1/7. Königsberg.) HAZARD.

Analytische Chemie.

M. Tswett, *Zur Ultramikroskopie.* Vf. erinnert daran, daſs er bereits 1901 (Z. f. physik. Ch. **36**. 450; C. **1901**. I. 870) einen App., das *Luminoskop*, beschrieben habe, welcher der Vorläufer des Ultramikroskops genannt werden, dieses noch jetzt in manchem Falle ersetzen kann, und welcher bei physiologisch-chemischen Unterss., z. B. der Chlorophyllpigmente, wo man sich beständig über Reinheit oder Echtheit der Lagg. oder über etwaige spurweise Anwesenheit von fluoreszierenden Stoffen zu unterrichten hat, unentbehrlich sein dürfte. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 234. 27/6. [16/5.].) BLOCH.

Pankrath, *Zur Malsuntersuchung in geschlossenen Bechern.* Die vom Vf. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 141; C. **1906**. I. 1186) für die Unters. des Malzes konstruierten geschlossenen Becher setzt er zu 4 Stück in den Deckel eines Wasserbades und treibt die Rührwerke gleichzeitig elektrisch; die Geschwindigkeit des Rührwerkes läſst sich leicht regulieren, der Stromverbrauch ist sehr gering, und die Wrkg. eine sehr gute. Der ganze App. ist von LEOP. SCHMIDT & CIE. Nachf., Frankfurt a. M., Mainzerlandstr. 14, zu beziehen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 377—78. 22/6. Frankfurt a. M. Brauerei HENNINGER.) DITTRICH.

G. Magnanini, *Bemerkung über die Bestimmung der Härte von Wasser.* Schon SCHNEIDER (Z. f. anal. Ch. **1871**) hat nachgewiesen, daſs bei der Prüfung mit titrierter Seifenlsg. die Ggw. geringer Mengen Magnesia in den WW. die Richtigkeit der Ergebnisse beeinträchtigt. Vf. hat WW. mit wechselnden Mengen von CaO, BaO und MgO versetzt und die Härte in der Weise bestimmt, daſs die Fl. einmal sofort nach Zusatz der Seife geschüttelt oder aber nach jedem Zusatz erst einige Minuten mit dem Schütteln gewartet wurde. Die Verss. ergaben, daſs bei WW., die CaO oder BaO, bezw. diese beiden Erdalkalien enthielten, die verschiedene Arbeitsweise ohne Belang ist. Bei Ggw. von MgO erhält man dagegen nur dann

übereinstimmende und richtige Resultate, wenn man nach dem Seifenzusatz noch einige Minuten wartet und dann erst durchschüttelt. Denn sonst kann die B. des Schaumes bereits eintreten, bevor das MgO in Rk. gegangen ist, da die Ca- u. Ba-Salze weit schneller mit der Seifenlsg. reagieren als die Mg-Salze. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 369—73. 14/6. 1906. [Jan. 1905.] Modena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Paul Drawe, *Beitrag zur Salpetersäurebestimmung im Wasser.* Das von FRERICHS (Arch. der Pharm. **241**. 47; C. **1903**. I. 735) angegebene und von UTZ (Chem.-Ztg. **29**. 177; C. **1905**. I. 957) erweiterte Verf. zur Best. von HNO_3 im W. hat den Nachteil, bei gröfserer Menge l. Carbonate keine genauen Resultate zu geben, da diese Carbonate durch bloſses Eindampfen nicht entfernbar sind. Vf. ändert deshalb das Verf. in folgender Weise ab: er dampft 100 ccm W. erst mit überschüssiger rückstandfreier HCl und sodann mehrere Male mit W. zur Trockene und titriert in der Lsg. das Chlor. Die Anzahl der hierbei verbrauchten ccm wird nun vermindert, um die Anzahl der bei der Titration des Chlors in der gleichen Menge des ursprünglichen W. verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Silberlsg. und um die Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. S, die gelegentlich der Best. der Carbonathärte von den im W. enthaltenen kohlensauren Salzen gebunden wurden. Die erhaltenen ccm $^1/_{10}$-n. S. und auf NO_3 umzurechnen. (Chem.-Ztg. **30**. 530—31. 30/5.) DITTRICH.

John Hughes Davies und **Edgar Philipp Perman**, *Rückreaktion bei Jodtitrationen.* Bei quantitativen Bestst. des aus KJ freigemachten Jods durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ oder arseniger S. ist der Endpunkt der Rk., wenn Stärke als Indikator verwendet wird, oftmals unsicher infolge Wiedererscheinens der blauen Färbung nach kurzer Zeit. Das Auftreten dieser „Rückreaktion“ hängt von der Konzentration des Kaliumjodids in der Lsg. ab; sie ist besonders bemerkenswert, wenn Jod mittels $CuSO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$, nur wenig auffällig, wenn es mittels Chlorkalk oder Permanganat freigemacht worden ist. — Die Ursache des Wiedererscheinens der Färbung liegt augenscheinlich in der Langsamkeit und Unvollständigkeit des Freiwerdens von J aus KJ in verd. Lsg. durch die genannten Mittel. Durch genügende Steigerung der Konzentration erfolgt die Rk. fast augenblicklich, und eine Rückreaktion wird vermieden. Man löst also 1 g KJ in 10 ccm W. für 25 ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und 2 g in 20 ccm W. für 1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 ccm W. (Chem. News **93**. 225. 18/5. Cardiff. Univ.-Coll.) BLOCH.

L. Medri, *Bemerkungen über die quantitative Bestimmung einiger oxydierender Substanzen mittels Hydrazinsulfat.* Nach ROBERTO und RONCALI (L'Industria Chimica **6**. 178; C. **1904**. II. 616) sollen beim Erhitzen von $KMnO_4$ mit Hydrazinsulfat für je 4 Mol. $KMnO_4$ 5 Mol. N in Freiheit gesetzt werden. Aber nicht einmal die Angaben der genannten Autoren entsprechen, wie Vf. nachweist, den daselbst aufgestellten Gleichungen, wie sie auch in Widerspruch mit früheren Mitteilungen von PETERSEN (Z. f. anorg. Ch. **5**. 3) stehen. Vf. fand nun bei Zusatz 5%ig., bezw. 16,14‰ig. $KMnO_4$-Lsgg. zu überschüssigen 3%ig. Hydrazinsulfatlsgg. bei Ggw. von 10-, bezw. 50%ig. H_2SO_4. I. Bei Einw. einer $KMnO_4$-Lsg. auf überschüssige, mit H_2SO_4 angesäuerte Hydrazinsulfatlsg. wird diese nicht vollständig oxydiert. N entwickelt sich entsprechend der von PETERSEN aufgestellten Gleichung:

$$17N_2H_4H_2SO_4 + 13O = 13H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10N_2 + 10H_2SO_4.$$

II. Die Menge der H_2SO_4 kann innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, ohne die Resultate zu beeinflussen, jedoch ist ihre Ggw. durchaus erforderlich. — III. Bei Abwesenheit von freier H_2SO_4 nimmt der Oxydationsgrad des Hydrazinsalzes zu, ohne jedoch die von ROBERTO und RONCALI angegebene Stufe zu er-

reichen. Man kann also weder das Hydrazin mit $KMnO_4$ bestimmen, weil die dabei erforderliche H_2SO_4 auf das $KMnO_4$ wirken kann unter B. von O, noch auch $KMnO_4$ mit Hydrazin. Dagegen oxydiert $K_2Cr_2O_7$ im Gegensatz zum $KMnO_4$ vollständig Hydrazin, wie bereits PURGOTTI (Gaz. chim. ital. **26**. II. 559; C. **97**. I. 487) angegeben hat. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 373—78. 14/6. 1906. [August 1905.] Bologna. Scuola d'Applicazione per gli Ingegneri.) ROTH-Cöthen.

W. Holtschmidt, *Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure.* Nach dem STUTZER-HARTLEBschen Verf. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 448; C. **99**. I. 1295) erhält man nicht nur den Gehalt an Carbonaten, sondern auch den an event. vorhandenen Ätzalkalien. Zur ausschliefslichen Best. der CO_2 verwendet Vf. den Weinstein, welcher erst bei Siedehitze auf Carbonate wirkt, dann aber quantitativ in Rk. tritt; selbst das recht schwer zersetzliche $BaCO_3$ läfst sich damit glatt zerlegen. Für diesen Zweck beschreibt Vf. verschiedene kompliziertere App., welche im Original nachzusehen sind; mit Hilfe derselben ist es möglich, die CO_2 nicht nur gewichtsanalytisch, sondern auch mafsanalytisch zu bestimmen, auf letzterem Wege in verhältnismäfsig so einfacher Weise, dafs sich die Methode sehr wohl auch für Massenunterss. eignet, da mehrere App. gleichzeitig nebeneinander gehen können, ohne allzuviel Beaufsichtigung zu erfordern. Die damit ausgeführten Analysen reiner Substanzen gaben sehr gut stimmende Zahlen. (Chem.-Ztg. **30**. 621—25. 23/6.) DITTRICH.

W. Mc Kim Marriott u. C. G. L. Wolf, *Die Bestimmung von kleinen Eisenmengen.* Zur Best. von Fe in einer unbekannten Lsg. fügt man dieser 2 ccm einer 5-n. HCl hinzu u. füllt die Lsg. in einem Cylinder von 50 ccm mit W. auf 15 ccm auf. 10 ccm n. NH_4CNS und 50 ccm Aceton werden hinzugefügt. In einem zweiten Cylinder befinden sich 2 ccm 5-n. HCl und 0,5—2,0 ccm einer Standardlsg.: 0,00001 g Fe pro ccm enthaltend, 10 ccm n. NH_4CNS und 50 ccm Aceton. Der Inhalt beider Tuben wird in Vergleichsröhren von 200 mm Länge und 15 mm Weite gefüllt und die Farbe verglichen. Die schwächer gefärbte Lsg. wird wieder in den Cylinder gefüllt und mit der Eisenlsg. bis zur Farbengleichheit versetzt. Vorteilhafter war zur Verdünnung die Anwendung einer Lsg. von Aceton (100 ccm) 5-n. HCl (8 ccm), n. NH_4CNS (40 ccm) und W. zu 200 ccm. — Was die Empfindlichkeit der Rk. in verschiedenen Lösungsmitteln anlangt, so gaben 0,00002 g Fe in wss. Lsgg., 0,25 g NH_4CNS in 50 ccm enthaltend, eine blasse Strohfarbe; eine schwache Rosafarbe tritt erst auf, wenn die Lsg. 0,0001 g Fe enthält. — 0,000001 g Fe kann mit Ä. nachgewiesen werden, wenn 10 ccm W. mit dieser Fe-Menge und 0,25 g NH_4CNS mit 40 ccm Ä. geschüttelt werden. — Im selben Volumen der Lsg. kann 0,0000005 g Fe leicht nachgewiesen werden, wenn 25 ccm einer wss. Lsg., S. und NH_4CNS enthaltend, mit 40 ccm Aceton verd. werden. Unterschied zwischen 0,000025 g und 0,000027 g ist sehr deutlich, wie auch zwischen 0,000002 g und 0,000003 g. — Der störende Einfluſs der Phosphate auf die Rk. kann durch Erhöhung der Konzentration von HCl bei der Ansäuerung der Lsg. vollkommen vermieden werden. Über die Anwendung der Methode auf Gewebe u. organische Fll. cf. Original. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 451—61. Juni. [9/2.] New-York. City. Chem. Lab. CORNELL-Univ. Med. College.) RONA.

P. Guarnieri, *Nachweis von Benzoesäure und Salicylsäure in Tomatenkonserven.* Bei der Prüfung einiger Tomatenextrakte auf die Ggw. von Antisepticis beobachtete Vf. die Ggw. von *Benzoesäure*kristallen. Zu ihrem Nachweis neben *Salicylsäure* u. event. auch neben *Gerbsäure* verd. Vf. den Extrakt mit W., säuert die so erhaltene Fl. mit H_2SO_4 (1 : 3) an, schüttelt mit etwa dem $^1/_2$ Volumen eines Gemisches gleicher Teile Ä. + PAe. aus, wiederholt event. diese Operation noch einmal mit

Ä., erhitzt den von Ä. fast völlig befreiten Rückstand nach Zusatz von etwa 10 ccm schwach ammoniakal. W. einige Minuten auf dem sd. Wasserbade und verdampft die über frisch geglühter Kohle filtrierte Fl. auf etwa 2—3 ccm bis zur neutralen Rk. gegen Lakmus ein, wobei schon event. Geruch nach Benzoesäure auftritt. Die erkaltete Probe versetzt man mit einem Tropfen einer 1%ig. $FeCl_3$-Lsg., wobei ein rotbrauner Nd. die Ggw. von Benzoesäure anzeigt. Eine Violettfärbung, die beim Schütteln in Blutrot übergeht, zeigt Salicylsäure, eine Braunfärbung, die beim Schütteln einen grünen Nd. gibt, die Ggw. von Tannin an. Im letzteren Falle fällt man das ganze Tannin unter fortwährendem Schütteln der Fl. als Eisentannat u. erkennt im Filtrat die Salicylsäure an der Violettfärbung. Zur Prüfung auf Benzoesäure löst man bei Ggw. von Tannin den Nd. in HCl, verd. mit W., schüttelt mit Ä. aus u. läßt die äth. Lsg. langsam verdampfen. Die sich in charakteristischen, baumartigen Kristallen abscheidende Benzoesäure prüft man noch mit der Rk. auf Anilinblau, indem bei ganz kurzem Kochen der Kriställchen mit einer Lsg. von Rosanilinchlorhydrat in Anilin die Granatrotfärbung in Blau übergeht. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 906—8. [30/9. 1905.] Parma. Agrikulturchem. Lab.) Roth-Cöthen.

Arthur W. Thorp, *Nachweis von Kokosnußöl in Butter.* Infolge des Zusatzes von Kokosnußöl zu Butter erhöht sich der Gehalt von unl. flüchtigen, fetten SS. beträchtlich. Zu ihrer Best. destilliert Vf., um gleichzeitig die Reichert-Wollny-sche Zahl zu ermitteln, 110 ccm ab auf dem Sandbade (nicht mit freier Flamme), bringt durch Abkühlen vorhandenes Kokosnußöl zur Abscheidung, filtriert und titriert das Filtrat wie üblich. Nun fügt er nochmals 110 ccm W. hinzu, destilliert wieder 110 ccm ab, filtriert durch dasselbe Filter und titriert das Filtrat. Jetzt spült er den App. mit 50 ccm A. aus, gießt diesen durch das Filter, bringt durch weitere 50 ccm warmen 90%ig. A. die SS. in Lsg. u. titriert sie mit $^1/_{10}$-n. NaOH und Phenolphtaleïn. Reine Butter verbraucht nur höchstens 8,4 ccm, während Kokosnußöl 34,0 ccm erfordert; Mischungen von Butter und Kokosnußöl geben dazwischen liegende Zahlen. (The Analyst **31**. 173—75. Juni. [7/3.*].) Dittrich.

H. Dunlop, *Der Nachweis von Rindsfett in Schweineschmalz.* Zur einwandsfreien Beurteilung stellte sich Vf. aus den verschiedenen Teilen der Tiere Schweine-, Rinds- und Hammelfett, sowie auch reines Baumwollsamenöl her und bestimmte darin die Jodzahl, die Refraktometerzahl, das Gewicht des in Ä. unl. Teiles, E. und F. Er fand, daß in den Fetten die Refraktometerzahl steigt und fällt mit der Jodzahl; die Menge der Ä. unl. Stoffe wächst aber nicht mit dem F., bei Ggw. von fremden Fetten in Schweineschmalz erhöht sich die Menge des in Ä. unl. Teiles und E. erst bei Anwesenheit von über 15% der ersteren. Die Halphensche Probe zum Nachweis des Baumwollensamenöles ist unsicher, da Schweinefett von Tieren, welche mit Baumwollensamenkuchen gefüttert sind, ebenfalls eine positive Rk. gibt. Die Unters. des „Stearins" der verschiedenen Fette erschien Vf. wichtig; er löste das Fett in Ä., ließ diesen verdunsten, wusch die ausgeschiedenen Kristalle mit Ä. und bestimmte deren Jodzahl, F. und die Löslichkeit in PAe. und Ä., letzteres indem er je 0,5 g mit Ä., bezw. PAe. bei 12—13° 4 Stunden stehen ließ u. die abgegossene Lsg. verdampfte. Die Löslichkeit des Schweinestearins ist besonders in Ä. erheblich geringer als die der anderen; sein F. ist dagegen der höchste 64°; reines Stearin schmilzt dagegen bei 71,6°, ein Zeichen, daß dem untersuchten „Stearin" noch andere Stoffe, namentlich ungesättigte Glyceride, beigemengt waren, wofür auch die Jodzahl spricht. Die mikroskopische Unters. der „Stearine" erscheint Vf. am wichtigsten, da die Stearinkristalle aus Schweine- und Rindsfett sehr verschieden sind; eine Mischung beider zeigt aber nicht beide Kristallformen nebeneinander, sondern nur eine dem Schweinestearin ähnliche Form, bei

geringer Vergrößerung sind es „Federgruppen", welche, wie durch Abbildungen gezeigt wird, bei stärkerer, 3—400facher Vergrößerung sich in schmale, an den Enden abgeschrägte Platten auflösen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 458—61. 31/5. [27/3.*] Glasgow.) DITTRICH.

Philip Schidrowitz und **Frederick Kaye**, *II. Die Bestimmung der höheren Alkohole in Spirituosen.* In Fortsetzung ihrer Unterss. (The Analyst **30**. 190; C. **1905**. II. 276) stellen Vff. zunächst die Mengen höherer Alkohole fest, welche nach dem Verf. von ALLEN-MARQUARDT bei Oxydation mit CrO_3 in CCl_4-Lsg. der Best. entgehen, und finden, daſs bis 0,15% — dem gewöhnlichen Gehalt von Whisky u. Brandy an Amylalkohol — ein kaum nennenswerter Verlust entsteht, bis 0,3% ist schon 10-stünd. Kochen notwendig, über 0,3% erhält man stark abweichende Zahlen, und es ist da eine Abänderung der Methode erforderlich, vielleicht durch Anwendung von Druck bei der Oxydation; auch empfiehlt es sich, schon bei 0,14% eine weitere Best. nach Verdünnung der Probe durch reinen A. auszuführen.

Die *kolorimetrische Methode* gründet sich darauf, daſs höhere Alkohole beim Erhitzen mit starker H_2SO_4 ihrer Menge entsprechend mehr oder minder intensive Färbungen geben. Die Färbung ist jedoch abhängig von der Art des A., und die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen nur selten mit der nach ALLEN-MARQUARDT überein; auch ist die Art des Erhitzens (freie Flamme oder Wasserbad) und das angewandete Aldehydentfernungsmittel (HEWITTs Reagens = phenylhydrazinsulfosaures Ca oder m-Phenylendiamin-HCl) von Einfluſs auf das Resultat. (The Analyst **31**. 181—94. Juni.) DITTRICH.

A. Schmid, *Über die Verwendbarkeit der Ackermannschen Schnellmethode für Nahrungsmittelchemiker.* Vf. verwendet neben den gebräuchlichen Methoden zur *Best. des Alkohol- u. Extraktgehaltes von Bier* die ACKERMANNsche Schnellmethode (Z. f. ges. Brauw. **28**. 259; C. **1905**. I. 1672) und hat mit letzterer gute, mit der ersteren übereinstimmende Resultate erhalten, so daſs er sie besonders für die Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle nur empfehlen kann, im Gegensatz zu MATTHES (Chem.-Ztg. **30**. 101; C. **1906**. I. 785), welcher sie verwirft; in gerichtlichen Fällen dürfen freilich derartige Schnellmethoden nicht zur Anwendung kommen. (Chem.-Ztg. **30**. 608—9. 20/6. Frauenfeld.) DITTRICH.

Hans Helch, *Eine Modifikation meiner Pilocarpinreaktion.* Vf. ändert seine Methode (Pharm. Post **35**. 289; C. **1902**. II. 146; vgl. auch Pharm. Post **35**. 498; C. **1902**. II. 963) dahin ab, daſs er nunmehr Kaliumdichromat nicht in Lsg., sondern in Substanz zusetzt. Er gibt ein kleines Körnchen $K_2Cr_2O_7$ in die Eprouvette, gieſst darauf 1—2 ccm Chlf., dann Pilocarpin in Substanz oder Lsg. u. etwa 1 ccm des offizinellen 3%igen H_2O_2 und schüttelt kontinuierlich einige Minuten um. Das anfangs gelbliche Reaktionsgemisch wird allmählich dunkler und schlieſslich, nach etwa 5 Minuten, schwarzbraun. Das Chlf. erscheint dann, je nach der Menge des Pilocarpins, blauviolett bis dunkelblau (indigoblau) gefärbt, während die über dem Chlf. stehende wss. Fl. verblaſst. Ist mehr als 0,01 g Pilocarpin vorhanden, so ist es nicht nötig, sofort mit Chlf. auszuschütteln, sondern erst nach der Rk. — Mengen von 0,01 g Pilocarpin färben das Chlf. (oder Benzol-Toluol) intensiv blau, solche von 0,001 g und weniger blauviolett. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 0,0005 g, die Färbung hält stunden- bis tagelang. — Apomorphin (0,01 g) gibt blauviolette Färbung des Chlf. schon ohne H_2O_2, unterscheidet sich auch sonst leicht von Pilocarpin; Strychnin gibt dem Chlf. einen kaum merkbaren bläulichen Stich, verfärbt sich auch schon binnen wenigen Minuten vollständig. Antipyrin bringt nur beim

Ansäuern des H_2O_2 eine Färbung im Chlf. hervor. (Pharm. Post **39**. 313—14. 20/5. [9/5.*] Wien.) BLOCH.

William Colebrook Reynolds und **Robert Sutcliffe**, *Die Trennung des Brucins vom Strychnin. Einfluſs der salpetrigen Säure bei der Oxydation durch Salpetersäure.* Wenn Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen auf ein Gemisch von Strychnin und Brucin einwirkt, wird das Brucin in nicht basische, stark gefärbte Substanzen zers., während Strychnin unverändert bleibt. Auf diese Weise können beide Alkaloide genauer als bisher bestimmt werden. Da die Angaben über die Ausführung dieser Methode bei verschiedenen Autoren stark variieren, untersuchen die Vff. die Einw. verd. HNO_3 auf Brucin und Strychnin, insbesondere den Einfluſs von Temperatur, Zeit und Konzentration. Reine salpetrige S. scheint ohne Einw. auf Brucin zu sein, bei Ggw. von HNO_3 beschleunigt sie dagegen dessen Oxydation. Für die Ausführung der Best. ergibt sich folgendes. Auf eine Gesamtmenge von 0,4 g Alkaloid soll die einwirkende Lsg. wenigstens 7% HNO_3 enthalten. Die Rk. muſs nach 10 Minuten unterbrochen werden. Die Temperatur soll 25° nicht übersteigen. Zum Ausfällen des Strychnins muſs NaOH oder KOH benutzt werden, nicht Na_2CO_3 oder NH_3. Die Salpetersäure soll als S. von der D. 1,42 zugesetzt werden. Bei Anwendung verdünnterer S. muſs eine Spur Nitrit zugesetzt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 512—15. 15/6.) POSNER.

Technische Chemie.

John J. Royle, *Die Einrichtungen zum Weichmachen des Wassers.* Vf. bespricht an der Hand von Zeichnungen einen von REISERT konstruierten App. zum Weichmachen des Kesselspeisewassers etc. durch Kalk und Soda, der besonders vorteilhaft arbeiten soll. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 452—56. 31/5. [6/4.*].) POSNER.

Herm. Thiele, *Zur Bestimmung des Luftgehaltes des Dampfes von Dampfkesseln.* In das Dampfrohr *a* (Fig. 23) wird ein dünnes Kupfer- oder Messingrohr eingesetzt, das durch einen Hahn oder ein gut regulierbares Ventil geschlossen werden kann. Der entstehende Dampf wird in einem mit Wasserkühlmantel umgebenen Rohr *g* über Quecksilber aufgefangen. Nach Füllung desselben mit W. u. Gas wird das Volumen beider gemessen, die im W. enthaltene CO_2 titriert u. event. noch das Gas selbst analysiert. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 185—88. 30/5. [9/5.] Dresden.) DITTRICH.

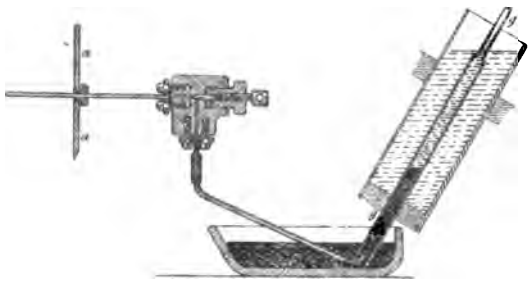


Fig. 23.

Otto A. Böhler, *Die molekularen Vorgänge beim Härten.* In dem Vortrage wird die Definition entwickelt: Der *gehärtete Stahl* ist eine feste Lsg., u. diese feste Lsg. ist deshalb härter, weil sich in ihr ein osmotischer Druck entwickelt. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **54**. 334—37. 30/6.) ETZOLD.

E. Heyn und **O. Bauer**, *Über den inneren Aufbau gehärteten und angelassenen*

Werkzeugstahles. Beiträge zur Aufklärung über das Wesen der Gefügebestandteile, Troostit und Sorbit. Zu den Verss. diente ein Werkzeugstahl mit 0,95% C, dessen Gefüge im geschmiedeten und geglühten Zustand ausschliefslich aus *Perlit* besteht. Nach dem Abschrecken von Scheiben von 6—10 mm Dicke bei 900° in W. von Zimmerwärme oder von 0° war das Gefüge im wesentlichen aus reinem *Martensit*, gebildet, zu dem, je nach den bei der Abschreckung obwaltenden Umständen Troostit hinzutrat oder nicht.

Vff. stellen am Schlufs die Ergebnisse ihrer Verss. folgendermafsen zusammen: 1. Der Übergang des *Martensits* in den *Perlit* durch gesteigerte Anlafshitzen ist nicht stetig, sondern er durchläuft eine bestimmte, gut gekennzeichnete Zwischenstufe, für die der Name *Osmondit* vorgeschlagen wird. Der Osmondit hat von allen Zwischenstufen zwischen Martensit und Perlit die gröfste Löslichkeit gegenüber verd. H_2SO_4. Nach beiden Seiten, sowohl nach der des Martensits, wie nach der des Perlits, nimmt die Löslichkeit ab. Der Osmondit entspricht einer Anlafshitze von etwa 400°. Die Übergangsstufen von Osmondit zu Martensit sollen den Gattungsnamen *Troostite*, und diejenigen von Osmondit nach Perlit die Gattungsbezeichnung *Sorbite* erhalten. — 2. Bei der Lag. in 10%ig. H_2SO_4 unter Luftabschlufs liefern die Troostite keinen Carbidrückstand, wohl aber freien Kohlenstoff C_f. Carbidrückstand tritt erst bei den Sorbiten auf. Zwischen beiden bildet der Osmondit die Grenze. Er scheidet den Höchstbetrag an freiem Kohlenstoff C_f aus. Dieser Betrag nimmt sowohl nach dem Martensit, wie nach dem Perlit ab. — 3. Die Färbung angelassener Stähle mit alkoh. S., ebenso die Färbung des Troostits, bezw. Osmondits in gehärteten Stählen rührt von der Ausscheidung der Kohle C_f her. Da der Osmondit den höchsten Betrag abscheidet, bekommt er auch die dunkelste Färbung. — 4. Jede Abschreckung ist in ihrer Wrkg. gleichbedeutend mit einer idealen Unterkühlung des Stahles zu reinem Martensit nebst darauffolgender mehr oder weniger ausgeprägter Anlafswrkg. Der Betrag der letzteren hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Das Auftreten von Troostit u. Osmondit in gehärteten Stählen wird dadurch erklärt. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Gröfslichterfelde-West **24**. 29—59. [11/2.] Abt. 4 [Metallographie].)

ROTH-Cöthen.

J. H. Pratt, *Metalle zur Hartstahlfabrikation.* Der Bericht schildert die Anwendung von Ni, Co, Cr, W, Mo, U, Va und Ti zur Hartstahlfabrikation und beschreibt die Erze dieser Metalle. Von Wolframerzen kommt namentlich *Hübnerit* mit kleinen Mengen von *Scheelit* in Frage. Dieses Erz wird zu einem Prod. von der Zus.: 70,22 WO_4, 0,30 SiO_2, 1,90 Fe, 19,82 Mn, 4,87 CaO, 3,40 Mg kons. und stammt hauptsächlich aus der Gegend von Dragoon in Colorado und aus Arizona. Das Molybdän wird in den Vereinigten Staaten aus Wulfenit und Molybdänit gewonnen. (Min. Resources of the U. St. **1903**. 30; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 355. 30/6. Ref. BAYLEY.)

HAZARD.

Pierre Breuil, *Untersuchungen über die Kupferstahle.* Die Härte von Stahlen nimmt bis zu einem Gehalte von 32% *Kupfer* beträchtlich zu. Ferner wurden nach dem Verf. von OSMOND die singulären Punkte der Abkühlungskurven von Cu-Stahlen bestimmt; die Temperaturen wurden mit Hilfe eines Thermoelements und eines selbstregistrierenden Galvanometers aufgezeichnet. Es ergab sich, dafs der Haltepunkt, der bei Cu-freiem Stahl bei 720° liegt, mit steigendem Cu-Gehalt erniedrigt und schärfer ausgeprägt wird. Das Gleiche gilt für den Punkt bei 780°. Alle Legierungen zeigen einen Haltepunkt bei 975—980°, der wahrscheinlich der Ausscheidung von Zementit entspricht. Alle Legierungen, selbst die von 32% Cu, sind in der Kälte magnetisch, allerdings um so weniger, je mehr Cu sie enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1421—24. [18/6.*].)

SACKUR.

L. Friderich, Ed. Mallet u. Ph. A. Guye, *Neues Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd.* Nach vorläufigen Verss. mit Soda konnten die Vff. auf folgendem Wege PbO_2 aus $PbSO_4$ erhalten. $PbSO_4$, das relativ billig zu haben ist, wird in Mischung mit pulverisiertem MgO in ein Mischgefäfs gegeben und mit h. W. suspendiert. Dann läfst man einen Cl_2-Strom bis zur Sättigung unter Druck eintreten. Ist dieser Zustand erreicht, wird die Fl. abgelassen u. das PbO_2 auf einem Filtrierapp. gesammelt u. mit k. W. gewaschen. Der Rk.-Verlauf ist folgender:

$$PbSO_4 + 2MgO + Cl_2 = MgSO_4 + MgCl_2 + PbO_2.$$

Der Umsatz geschieht in zwei Phasen:

1. $PbSO_4 + MgO = MgSO_4 + PbO$; 2. $PbO + MgO + Cl_2 = PbO_2 + MgCl_2$,

Bleiglätte liefs sich jedoch unter entsprechenden Verhältnissen nicht oxydieren. Bei basischem $PbSO_4$ braucht man weniger MgO. Die Messungen über den Einfluſs der verschiedenen Faktoren auf die Ökonomie des Verf. ergaben etwa folgendes: (vergl. die Tabellen mit den Zahlen im Original.) Als normale Beschickung des Mischgefäfses gelten 5 kg $PbSO_4$. Wegen des hinzuzufügenden W. mufs das Gefäfs für jedes kg $PbSO_4$ 5 l Inhalt haben, im ganzen also 25 l; an W. werden dazu 13 l, an MgO 1,2 kg u. ebensoviel Cl gebraucht. Das dann erhaltene rohe PbO_2 enthält im Durchschnitt 90—96% PbO_2, 0,2—0,4% Cl; der Gehalt an $PbSO_4$ ist immer viel kleiner als der an PbO. Ein Überschufs von 5% MgO genügt, um die Lsg. des Pb sehr klein zu machen.

Die Vff. behandeln das Rohprod., um es zu reinigen, zunächst mit einer kochenden Lsg. 10%ig. NaOH u. dann mit h. HNO_3 u. beseitigen Cl', SO_4'' u. PbO und erhalten ein reines Prod. von mindestens 97% PbO_2. Die Kosten für 100 kg schätzen sie auf 44,05 fr. (Mon. scient. [4] **20**. II. 514—18. Juli.) MEUSSER.

Frank Platten, *Ein Vergleich der englischen und amerikanischen Methoden bei der Raffinierung und Verarbeitung des Kupfers.* Vf. teilt seine Beobachtungen bei einem Besuch der amerikanischen Kupferwerke mit und betont die Überlegenheit der amerikanischen Arbeitsmethoden gegenüber den englischen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 449—52. 31/5. [25/3.*].) POSNER.

J. Ohly, *Darstellung von Ammoniumvanadat und Natriumuranat.* Carnotitführender Sandstein aus Utah wird fein gepulvert, gesiebt, mit S. (HCl, H_2SO_4 oder HNO_3) versetzt u. das Gemisch durchgerührt, bis es rötliche Farbe annimmt; dann wird mit zirkulierendem Dampf erwärmt, bis die V- und U-Verb. in Lsg. gegangen, d. h. im Rückstande mit Hilfe einer Lupe keine gelben Punkte des Carnotits mehr nachzuweisen sind. Der Rückstand wird zur Zubereitung der künstlichen Fullererde benutzt, in die Lsg. wird partienweise eine annähernd berechnete Menge von festem Ammoniumchlorid eingetragen, auf $^1/_3$ des Volumens abgedampft und über Nacht stehen lassen. Die sich ausscheidenden Kristalle von *Ammoniummetavanadat* werden aus einer starken Salmiaklsg. umkristallisiert mit Alkohol gewaschen. Die von den echten Kristallen abgezogene Lauge wird abermals zur Kristallisation abgedampft; es entstehen dann wieder Ammoniummetavanadat u. eine fast V-freie Mutterlauge, welche zur Darst. der Uranpräparate (Natriumuranat oder Uranoxyduloxyd) dient. Das Ammoniummetavanadat wird durch Glühen bis zum Rostbraunwerden in Vanadiumpentoxyd übergeführt; wird dieses auf 440° erwärmt, so schmilzt es zu einer gelbbraunen Masse, die beim Abkühlen kristallisiert. Wird diese Verb. in diesem Zustand mit Gaskoks im Tiegel eines elektr. Ofens erhitzt, so bildet sich ein silbergrauer Regulus des metallischen Vanadins, doch kann infolge des Bestrebens des V, Carbide zu bilden, bei diesem Vorgang kein reines V-Metall erzeugt

werden. Das C-haltige V findet Verwendung zur Herst. von Vanadinstahl. Die Extraktion und Verarbeitung erfolgt nach den Gleichungen:

$$V_2O_5 + 2HCl = 2VO_2Cl + H_2O;$$
$$VO_2Cl + H_2O + NH_4Cl = NH_4VO_3 + 2HCl;$$
$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O;$$
$$V_2O_5 + 5C = 2V + 5CO.$$

Zur Darst. von *Natriumuranat* wird die Mutterlauge mit Soda im Überschufs versetzt u. $^1/_2$ Stunde gekocht, der Nd. abfiltriert u. das Uranat aus dem Filtrate mittels NaOH gefällt:

$$UO_3 + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2O + Cl_2;$$
$$2UO_2Cl_2 + \text{Überschufs von } Na_2CO_3 = Na_2U_2O_7 + xCO_2 + xNaCl;$$
$$Na_2U_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2UO_4 + H_2O.$$

Natriumuranat wird entweder direkt verbraucht oder in grünes Uranoxyduloxyd (U_3O_8) übergeführt. — Die geringe Verwendung von Ferrouran zur Verbesserung der mangelhaften Eigenschaften des Stahles dürfte auf das mangelnde Studium des Einflusses des U-Zusatzes zum Stahl zurückzuführen sein. (Nach Mines u. Minerals aus Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen **54**. 232—34. 5/5.) BLOCH.

J. H. Pratt, *Platinproduktion im Jahre 1903.* In den Goldsanden bei Grant's Pafs und Kerby im südlichen Oregon wurde neuerdings Platin u. Iridosmin in beträchtlichen Mengen gefunden. Mit ihnen kommt Josephinit, die natürliche Fe-Ni-Legierung, vor. Die Gesamtausbeute an Pt für 1903 betrug 110 Unzen im Wert von 2080 Dollars. Der Pochschlamm der Kupfererze aus der Rambler Mine in Wyoming soll auch Pt-haltig sein. (Mineral Resources of the U. St. **1903**. 4; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 356. 30/6. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

Julius Szilágyi, *Betriebskontrolle einer landwirtschaftlichen Spiritusfabrik in Ungarn.* Vf. empfiehlt auf Grund seiner Kontrollergebnisse, Melasse enthaltende Maischen aufzukochen u. mit H_2SO_4 zu neutralisieren. Überwiegt die Melasse in einer Maische, so ist Zusatz von Bierhefe eine unerläfsliche Bedingung, da die Hefezellen hier, unter anderen Ernährungsbedingungen wie in der Kartoffelmaische, leicht an Gärkraft verlieren. Werden Kartoffeln, Melasse u. Rübenköpfe verarbeitet, ist es unbedingt nötig, eine entsprechende Einrichtung mit einer Schneidemaschine und Diffusionsbatterie zu treffen, da sonst die Spiritusausbeuten zu niedrig sind. (Chem.-Ztg. **30**. 577—78 13/6. Budapest.) BLOCH.

A. H. Sabin, *Bemerkungen über die Oxydation von Leinsamenöl.* Vf. hat durch hintereinander geschaltete Flaschen mit Leinsamenöl trockene, CO_2-freie Luft geleitet und gefunden, dafs zunächst nur der Inhalt der ersten Flasche oxydiert wird, erst nach längerer Zeit der Inhalt der zweiten Flasche u. s. w. Bei der Oxydation wird also der wirksame Bestandteil der Luft, wahrscheinlich Ozon, absorbiert. Die Gewichtszunahme des Öles in den verschiedenen Flaschen differierte sehr stark (10,1—25,5%). Die Frage, ob das Leinsamenöl beim Trocknen CO_2 und H_2O abgibt, konnte nicht entschieden werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 578—79. 30/6. [20/4.*].) POSNER.

Louis Edgar Andés, *Gebleichter Schellack.* Das färbende Prinzip des Schellacks ist ein Farbstoff, von dem Insekt herrührend, das den Schellack erzeugt, und als *Lac-dye* oder *Lac-lac* bezeichnet wird. Man gewinnt denselben, wenn man den Stocklack gemahlen längere Zeit mit W. behandelt und dann die Farbstofflsg. mit Alaun niederschlägt, als ein hellrotes Pulver. Dieser Farbstoff haftet den Schellacksorten

immer noch etwas an, und die dunklen Qualitäten (Rubin und Granat) liefern ausgesprochen rötlichbraune alkoh. Lsgg., so daſs der Farbstoff sehr störend in der Anwendung wirkt. In alkal. wss. oder auch alkoh. Lsgg. kann der Schellack durch Bleichmittel, besonders Chlor und schweflige S., verhältnismäſsig leicht entfärbt werden. Man unterscheidet zwei Arten gebleichten Schellacks: a) in A. klar und b) darin nur milchigtrübe l. Bei den klar l. Sorten hat man beim Verarbeiten der Schellackalkalilsg. auch das Schellackfett (Wachs) entfernt. Jedoch wird auch ein zunächst klar l. gebleichter Schellack bei längerem Lagern wl. und sogar ganz unl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 166—68. Juli.) ROTH-Cöthen.

C. Bartsch, *Einwirkung schwacher Alkalilösungen auf Pergamentpapier.* Fünf Pergamentpapiere von verschiedenem qm-Gew. wurden mit 1%ig. Lsgg. von NaOH, Na_2CO_3 und Kaliseife behandelt und dann auf Festigkeit geprüft. Die gleichen Proben wurden ferner nur mit W. behandelt, und schlieſslich auch die Festigkeit der unbehandelten Papiere ermittelt. Aus den tabellarisch zusammengestellten Verss. ergibt sich, daſs die mit Alkalien behandelten Pergamentpapiere im Vergleich zu den mit W. behandelten sämtlich an Festigkeit verloren hatten. Die Einw. der verschiedenen Laugen auf dasselbe Papier ist annähernd gleich groſs; bei verschiedenen Papieren werden die dünnen wesentlich stärker angegriffen als die dicken. Der Höchstwert in der Abnahme der Reiſslänge beträgt 21%, in der Dehnung 44%. Zieht man die Festigkeitswerte der 5 Pergamentpapiere im ursprünglichen Zustande zum Vergleich heran, so haben 3 eine höhere und 2 eine niedrigere Festigkeit, als die mit W. u. Laugen behandelten. Als Ursache hierfür ist der verschiedene Gehalt der Pergamentpapiere an hygroskopischen Bestandteilen (Glycerin, Zucker u. s. w.) anzusehen. Die ersten drei verloren beim Auslaugen mit W. 2,6, 1,5 u. 0,96%, die zwei letzten hingegen 10 u. 21%. (Mitt. a. d. k. Materialprüfungsamt Groſslichterfelde-W. **24**. 59—60. Abt. 3 [papier- und textiltechnische Prüfungen].) ROTH-Cöthen.

Hans Sichling, *Über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders.* Es werden in geschichtlicher Folge die Verss. u. Möglichkeiten zur Herst. von Ledernachahmungen u. Lederersatz beschrieben, solche, bei denen die elastische und wasserdichte Firnis- oder Kautschukmasse von einem Gewebe gehalten wird (Wachstuch, heute besser als Lacktuch oder lackiertes Gewebe bezeichnet, Ledertuch) und solche, bei denen Fasermaterialien (Baumwoll-, Holz-, Lederabfälle) in losem Zustande mit geeigneten Kompositionen zusammengeklebt werden (vegetabilisches Leder, Linoleum, künstliches Leder etc.). (Chem.-Ztg. **30**. 484—86. 19/5.; Collegium **1906**. 184—88. 189—200. 201—6. Worms.) BLOCH.

Richard Kissling, *Der Schwefelgehalt der Petroleumsorten des Handels.* Nach GRAEFE (Z. f. angew. Ch. **18**. 1580; C. **1905**. II. 1394) sind die Petroleumsorten des Handels fast schwefelfrei u. enthalten kaum mehr als 0,02% Schwefel. Unter Hinweis auf eigene frühere Veröffentlichungen u. auf solche von ENGLER (Chem.-Ztg. **20**. 197. 199; C. **96**. I. 983) zeigt Vf., daſs ein Schwefelgehalt von mehr als 0,05% keineswegs als Ausnahme zu gelten habe. Die galizischen und besonders die deutschen (Elsässer) Leuchtöle sind viel schwefelreicher, als die russischen und amerikanischen. Aber z. B. auch das amerikanische Leuchtöl aus Limapetroleum ist verhältnismäſsig schwefelreich (0,04—0,05% nach ENGLER). Den geringsten S-Gehalt besitzen die sogen. Salonöle, vor allem das Kaiseröl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 157—58. Juli.) ROTH-Cöthen.

W. D. Borland, *Die Zündung von Nitroverbindungen als Explosivstoffen in kleinen Patronen.* Die Arbeit enthält eine genaue Unters. zahlreicher Zündhütchen

verschiedener Herkunft und daraus gezogene Schlufsfolgerungen über zweckmäfsige Fabrikation derselben. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 241—51. 31/3. [5/3.*].) POSNER.

Berthelot u. G. André, *Untersuchungen über einige Metalle und Mineralien, gefunden bei den Ausgrabungen im Tell der Akropolis von Susa, Persien.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 57—74. Mai. — C. **1906**. I. 1196.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 165310 vom 19/5. 1904. [15/11. 1905].

Ernst Eger, Harburg a. Elbe., *Verfahren zur Darstellung von perchloratfreiem Natronsalpeter.* Bei den bisherigen Verss. zur Darst. von perchloratfreiem Natronsalpeter wird meist das Perchlorat mit dem Natronsalpeter, Kalisalpeter etc. des Roh(Chile-)salpeters in Lsg. gebracht, infolge dessen die Abscheidung des Perchlorats eine umständliche ist. Das neue Verf. vermeidet dies dadurch, dafs dem rohen Chilesalpeter eine nur zur Auflösung des Natriumnitrats gerade ausreichende Menge k. W. allmählich unter Rühren zugefügt wird, um ausschliefslich eine Lsg. reinen Natronsalpeters aus dem Rohprod. herbeizuführen und die Auflösung des Perchlorats gänzlich zu vermeiden. Soll perchloratfreier Natronsalpeter hergestellt werden, so engt man die Lauge durch Eindampfen bis auf 50° Bé. ein. — Soll *perchloratfreier Kalisalpeter* hergestellt werden, so erhitzt man die Lauge, setzt die berechnete Menge Chlorkalium hinzu u. gewinnt den perchloratfreien Kalisalpeter weiter nach dem sog. Konversionsverfahren.

Kl. 12e. Nr. 171588 vom 16/8. 1904. [15/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone.* Es wurde gefunden, dafs man zu neuen *Polynitroaminoanthrachinonen*, bezw. deren Urethanen gelangt, wenn man die im Patent 167410 (C. **1906**. I. 1065) verwendeten Urethane der Aminoanthrachinone mit einem Überschufs von Salpetersäure behandelt. Man erhält so aus den Urethanen der Monoaminoanthrachinone die Urethane homonuklearer Dinitroaminoanthrachinone, aus den Diaminoanthrachinonen die Urethane von Tetranitrodiaminoanthrachinonen. Die Konstitution dieser Di-, bezw. Tetranitroaminoanthrachinone ergibt sich aus der Tatsache, dafs bei der Nitrierung intermediär ein Gemisch zweier isomerer Mononitroamino-, bezw. Dinitrodiaminoanthrachinonurethane entsteht, welches im weiteren Verlauf der Rk. ein einheitliches Di-, bezw. Tetranitroaminoanthrachinonurethan liefert. Durch Verseifen gehen die Urethane in die entsprechenden Polynitroaminoanthrachinone über, die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von technischer Bedeutung sind. Durch Reduktion gehen diese Nitroaminoanthrachinone in die bisher unbekannten homonuklearen Triaminoanthrachinone, bezw. in Hexaaminoanthrachinone über. Das *Urethan* aus *α-Aminoanthrachinon* liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 45° *1-Amino-2,4-dinitroanthrachinonurethan*, gelbe Prismen (aus Eg.); beim Erwärmen mit Schwefelsäure erfolgt Verseifung und es entsteht *2,4-Dinitro-1-aminoanthrachinon*, rote Flocken, Lsg. in Pyridin orange, in Oleum braunrot, in konz. Schwefelsäure schwach gefärbt, beim Erwärmen mit Borsäure rotviolett. Das *Urethan* aus *β-Aminoanthrachinon* liefert bei weitergehender Nitrierung *1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinonurethan*, das sich in konz. Schwefelsäure fast farblos auflöst; bei der Verseifung entsteht

1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinon, Lsg. in Pyridin gelb, in 40% Oleum orange, in konz. Schwefelsäure orangerot, beim Erwärmen mit Borsäure orangegelb. Das aus *1,5-Diaminoanthrachinonurethan* gewonnene *2,4,6,8-Tetranitro-1,5-diaminoanthrachinonurethan* kristallisiert aus Nitrobenzol in orangefarbenen Blättchen, beim Verseifen entsteht 2,4,6,8-Tetranitro-1,5-diaminoanthrachinon, dessen Lsg. in Pyridin ist karmoisinrot, in 40%ig. Oleum olivgrün, in konz. Schwefelsäure karmoisinrot beim Erwärmen mit Borsäure violettrot. Das *2,4,5,7-Tetranitro-1,8-diaminoanthrachinon* l. sich in Pyridin blaurot, in 40%ig. Oleum gelbbraun, in konz. Schwefelsäure ponceaurot, beim Erwärmen mit Borsäure bordeauxrot.

Kl. 12e. Nr. 171787 vom 1/12. 1904. [18/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161882 vom 30/3. 1902; frühere Zus.-Patt. 163103 u. 167304; vgl. C **1906**. I. 1065.)

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.* Die Abänderung des durch die Patente 161882, 163103 u. 167304 (vgl. C. **1905**. II. 420. 1300; **1906**. I. 1065) geschützten Verf. zur Herst. von Anhydriden der einbasischen organischen SS. ist dadurch gekennzeichnet, daſs man die mit Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Kohlenoxychlorid oder mit einem Gemisch von Chlor und schwefliger S. zu behandelnden Erdalkalisalze einbasicher organischer SS. nicht mit Alkalisalzen organischer SS., sondern mit Alkalisalzen anorganischer SS. vermischt. Es wird auch auf diese Weise ermöglicht, die Erdalkalisalze mit guter Ausbeute in *Säureanhydride* überzuführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Essigsäureanhydrid* und von *Benzoesäureanhydrid* unter Anwendung von trockenem *Natriumsulfat* oder von *Kochsalz*.

Kl. 12e. Nr. 171788 vom 23/12. 1904. [18/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160273 vom 6/11. 1903; frühere Zus.-Patt. 164612 u. 165980; vgl. C. **1906**. I. 512.)

Arnold Voswinkel, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen.* Bei der Einw. von *Formaldehyd* (2 Mol.) auf *Gallussäure* (2 Mol.) in Ggw. von *Harnstoff* (1 Mol.) und Salzsäure entsteht *Methylen-Harnstoff-Gallussäure*, $C_{17}O_{11}H_{16}N_2$, feine Nädelchen von intensiv bitterem Geschmack, gegen 210° erfolgt Verfärbung und Zers., in A. wl., in W. fast unl., ll. in Natriumacetat oder Sodalsg. Beim Übergieſsen mit Wasserstoffsuperoxyd nimmt das Präparat nach kurzer Zeit eine scharlachrote Färbung an. Die Verb. soll insbesondere in Form basischer Wismutsalze therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12e. Nr. 171789 vom 16/9. 1905. [18/6. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren.* Bekanntlich entsteht aus Benzol die Benzolsulfinsäure, wenn man Schwefligsäureanhydrid unter schwachem Erwärmen in Bzl. einleitet, das mit Aluminiumchlorid versetzt ist. Die Reaktionsmasse soll alsdann noch warm in kleinen Portionen in k. W. eingetragen und die wss. Lsg. nach dem Erkalten u. Ansäuern ausgeäthert werden. Nach diesen Angaben erhält man nur ganz geringe Mengen Benzolsulfinsäure. Es wurde nun gefunden, daſs man mit Hilfe von Aluminiumchlorid und analog wirkenden Substanzen aus allen denjenigen aromatischen Substanzen, die der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. zugänglich sind, leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute die zugehörigen Sulfinsäuren gewinnen kann, wenn man in die aromatische Substanz, eventuell unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels, Aluminiumchlorid einträgt, die Umsetzung mit Schwefligsäureanhydrid, ohne zu

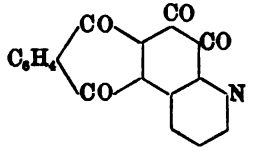
erwärmen, durch Einleiten einiger Prozente Salzsäuregas in Gang bringt, die Reaktionsmasse nach Beendigung der Umsetzung in W. eingießt und die gebildete Aluminiumchloridverb. der Sulfinsäure mit geeigneten alkal. Mitteln, wie z. B. Natronlauge, Sodalsg. etc., unter Erwärmen zerlegt. Aus der alkal. Lsg. erhält man alsdann nach zweckmäßiger Konzentration durch Zusatz von Mineralsäuren die entsprechende Sulfinsäure direkt in fast reinem Zustande und in nahezu theoretischer Ausbeute. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Benzolsulfinsäure*.

Kl. 12e. Nr. 171 835 vom 25/3. 1905. [25/6. 1906].

Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i/M., *Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsauren Salzen.* Zur Darstellung der *Milchsäureester* wird ein Laktat mit dem betreffenden Alkohol unter Zusatz von Mineralsäure erwärmt, und zwar wird die S. in solcher Menge verwendet, daß gerade die Base des milchsauren Salzes neutralisiert wird. Bringt man in der angegebenen Weise das Gemisch eines milchsauren Salzes u. Alkohol mit Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure zusammen, so läßt sich das Reaktionsprod. ohne Zers. vollständig im Vakuum abdestillieren. Das Verf. ist insbesondere deshalb technisch wertvoll, weil man auch bei Anwendung roher, milchsaurer Salze, wie sie als Zwischenprodd. bei der Fabrikation technisch reiner Milchsäure gewonnen werden, bis 80% der Theorie an Milchsäureester gewinnt. Der so gewonnene *Milchsäureäthylester* kann zur Darst. chemisch reiner *Milchsäure* benutzt werden, indem man den Ester mit W., zweckmäßig durch Einleiten von Wasserdampf, in der Weise kocht, daß der abgespaltene Alkohol überdestilliert u. wss. Milchsäure zurückbleibt, die je nach Bedarf konzentriert wird.

Kl. 12p. Nr. 171 836 vom 31/1. 1905. [6/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblaus, bezw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers.* Es wurde gefunden, daß bei Einw. von Oxydationsmitteln auf Alizarinblau in neutraler oder saurer Lsg. oder Suspension zunächst leicht und glatt ein bisher unbekanntes gelbes Oxydationsprod. entsteht, welches typischen Chinoncharakter zeigt, so z. B. durch schwache Reduktionsmittel leicht wieder in *Alizarinblau*, beim Behandeln mit Ammoniak in ein *Alizarinblauamid* übergeführt wird. Der neue Körper ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach als das Orthochinon



von nebenstehender Konstitution zu betrachten. Die neue Verb., welche als *Alizarinblauchinon* bezeichnet werden kann, entsteht, wenn man Alizarinblau mit den verschiedenartigsten Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, Salpetersäure, Braunstein, Bleisuperoxyd etc., behandelt. Geschieht die Oxydation bei Ggw. von SS., so erhält man manchmal lockere, salzartige Verbb. des Alizarinblauchinons mit der betreffenden S. Aus diesen Verbb. kann das freie Chinon leicht, z. B. durch Zerlegen mit viel W. etc., gewonnen werden. Für die weitere Verarbeitung des Chinons ist aber eine derartige Zerlegung im allgemeinen nicht notwendig. Das Alizarinblauchinon bildet hellgelbe, kleine Kristalle, deren Lsg. in konz. Salzsäure rein gelb, in konz. Schwefelsäure gelbbraun ist. Die Reduktion zu Alizarinblau findet schon beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit verd. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur statt. In A. und Eg. ist das Prod. auch im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur ll. u. wird aus der Lsg. durch Wasserzusatz kristalli-

nisch abgeschieden. Beim Erwärmen der Lsgg. findet leicht Rückbildung von Alizarinblau statt.

Kl. 12q. Nr. 170108 vom 12/4. 1903. [14/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin und Chrysazin.* Die beim Verschmelzen von Anthrachinon-α-disulfosäuren mit Alkalien bereits von LIEBERMANN und DEHNST beobachtete Aufspaltung des Anthrachinonmoleküls (vergl. nachstehend), infolgedessen oft nur Oxybenzoesäuren und keine Dioxyanthrachinone gebildet werden, wird nun vollständig vermieden, wenn man die *Anthrachinon-α-disulfosäure*, und zwar *Anthrachinon-1,5- oder 1,8-Disulfosäure* mit *Erdalkalien* oder mit Gemischen derselben mit Ätzalkalien erhitzt. Man erhält so leicht u. auf billigem Wege *Anthrarufin*, bezw. *Chrysazin.*

Kl. 12q. Nr. 172642 vom 12/4. 1903. [22/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon.* Die *Anthrachinon-α-monosulfosäure* des Pat. 149801 (vergl. C. **1904**. I. 1043) läßt sich bekanntlich nicht durch die Alkalischmelze in das technisch so wichtige Erythrooxyanthrachinon überführen; dies gelingt nun aber, wenn man, statt die konzentrierten Alkalischmelzen anzuwenden, wie sie bei der Alizarindarstellung üblich sind, verdünnte Ätzalkalien anwendet oder die α-Sulfosäure mit Erdalkalien verschmilzt. Auch kann man Gemische von Erdalkalien und Ätzalkalien zur Anwendung bringen. Arbeitet man in dieser Weise, so wird die sonst stets eintretende Aufspaltung des Anthrachinonmolekuls (vgl. vorstehend) vermieden, und man erhält das Erythrooxyanthrachinon leicht in vorzüglicher Ausbeute.

Kl. 12q. Nr. 170230 vom 27/5. 1905. [27/4. 1906].

Paul Friedländer u. Oscar Löw-Beer, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoesäuren aus den entsprechenden Kresolen.* Die unmittelbare Überführung der Kresole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittels der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schm. Ätzkali (BARTH, LIEBIGs Ann. **154**. 360), wobei aber infolge der erforderlichen sehr hohen Temperatur der Reaktionsverlauf durchaus kein glatter ist. Die glatte Oxydation von Kresolen zu den entsprechenden Oxycarbonsäuren [ohne die Verwendung von Kresolestern (HEYMANN und KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 704)] gelingt nun aber, wenn man auf Kresolalkalisalze in Ggw. von überschüssigen Ätzalkalien bei höherer Temperatur *Metalloxyde* und *Superoxyde*, wie *Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd* einwirken läßt. Die Patentschr. beschreibt die Darst. von *Salicylsäure* aus o-Kresol unter Anwendung von Kupferoxyd.

Kl. 12q. Nr. 170587 vom 16/4. 1905. [3/5. 1906.]

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Wie gefunden wurde, besitzen nicht nur die Alkaminester der p-Aminobenzoesäure, sondern auch diejenigen, die sich von o- oder m-Aminobenzoesäure ableiten, ein hervorragendes Anästhesierungsvermögen u. auch zugleich die wichtige Eigenschaft, mit SS. Salze zu bilden, die sich in W. mit neutraler Rk. lösen, u. denen deshalb bei ihrer Verwendung als Anästhesierungsmittel die sonst störende Reizwirkung fehlt. Die neuen o- und m-Alkaminester werden erhalten, wenn man 1. *o-* u. *m-Nitrobenzoesäurealkaminester* reduziert, oder 2. *o- und m-Aminobenzoesäureester* mit Alkaminen erhitzt, oder 3. *o- und m-Aminobenzoesäureester* mit Alkaminen verestert, oder 4. *o- und*

m-Aminobenzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen umsetzt mit primären und sekundären Aminen. So wird durch Reduzieren des aus *Diäthylaminoäthanol* und o-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen *o-Nitrobenzoylester des Diäthylaminoäthanols* (Öl) mittels Zinn u. Salzsäure der *o-Aminobenzoesäureester des Diäthylaminoäthanols* als nicht kristallisierendes Öl erhalten, dessen Monochlorhydrat aus A. in farblosen Kristallen (F. 127°) erhalten wird, die in W. mit neutraler Rk. sll. sind. — Durch Kochen von *m-Aminobenzoesäuremethylester* mit Diäthylaminoäthanol am Rückflußkühler und Neutralisieren mit Salzsäure erhält man, nach dem Umkristallisieren aus A., das salzsaure Salz des *m-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanols* in farblosen Prismen, F. 118—120°, ll. in W.; die daraus mit Alkalien ausgefällte Base ist ein in der Kälte erstarrendes Öl, das aus Lg. umkristallisiert, bei 45—47° schmilzt.

m-Aminobenzoyloxäthylpiperidin, aus m-Aminobenzoesäureäthylester u. *Oxäthylpiperidin*, erstarrendes Öl, aus Petroläther, F. 73—74°; das salzsaure Salz kristallisiert aus A. u. ist in W. ll. mit neutraler Rk. Dieselbe Verb. wird erhalten durch Verestern der m-Aminobenzoesäure mit Oxäthylpiperidin durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

m-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthanolester, durch Erhitzen mit *Diäthylamin* mit *m-Aminobenzoesäurechloräthylester*, erhalten durch Ätherifizieren von m-Aminobenzoesäure mit Glykolchlorhydrin oder durch Reduktion von m-Nitrobenzoylglykolchlorhydrin in der Kälte erstarrendes Öl; das Chlorhydrat aus A. farblose Prismen, F. 118—120°.

Kl. 12q. Nr. 172301 vom 22/8. 1905. [14/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170587 vom 16/4. 1905; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Die wegen ihres Anästhesierungsvermögens wertvollen, vorstehend beschriebenen Aminoalkoholester der o- u. m-Aminobenzoesäure können nun anstatt aus den entsprechenden Nitroalkaminestern auch aus *o- und m-Azobenzoesäurealkaminestern* durch Reduktion hergestellt werden. Die bisher nicht bekannten o- und m-Azobenzoesäureaminoalkoholester kann man durch Erhitzen der Azobenzoesäurealkylester mit Alkaminen gewinnen. Sie bilden rote Kristalle oder rote Öle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in verd. Mineralsäuren ll. sind. Die durch Reduktion des *m-Azobenzoylpiperidoäthanols* (orangerote Kristalle, F. 72—74°) mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehende Base (in der Kälte erstarrendes Öl) bildet, aus Lg. umkristallisiert, Kristalle, F. 79—80°; das Monochlorhydrat des Esters schm. bei 187—189°. — Der aus *o-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol* durch Reduktion erhaltene *Diäthylaminoäthanolester* bildet ein Öl; sein Monochlorhydrat kristallisiert aus A. und schm. bei 125 bis 126°. In entsprechender Weise erhält man andere Aminoalkoholester der o- und m-Aminobenzoesäuren, z. B. *m-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol* aus dem öligen *m-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol;* es schm. bei 45—47°, sein Monochlorhydrat bei 118—120°.

Kl. 12q. Nr. 172447 vom 16/11. 1905. [22/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170587 vom 16/4. 1905; vgl. Zus.-Pat. 172301, vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von N-alkylierten o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Es hat sich ergeben, daß, wenn in dem im Hauptpat. angegebenen Verf. die o- und m-Aminobenzoesäuren oder ihre Ester durch ihre N-Alkylderivate ersetzt werden, ebenfalls Verbb., nämlich die Alkaminester jener alkylierten SS., entstehen, die durch ihr Anästhesierungsvermögen, namentlich in Form ihrer neutral l. und reizlos

wirkenden Salze, wertvoll sind. So erhält man aus *N-Dimethylanthranilsäure* und *Diäthylaminoäthanol* den Alkaminester als ein in der Kälte nur schwer erstarrendes Öl, das in A., Ä. u. Bzl. ll., in W. wl. ist; das salzsaure Salz desselben kristallisiert, F. 135—137°; es ist in W. und A. sll. — Der aus *N-Äthylanthranilsäure* und *Oxäthylpiperidin* erhaltene Alkaminester stellt ein in W. unl., in A., Ä. und Bzl. ll., in der Kälte ebenfalls nur schwer erstarrendes Öl dar, dessen salzsaures Salz sich aus wenig A. oder aus alkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. kristallwasserhaltig abscheidet, F. 106—108°; nach dem Trocknen bei 110° aber wird es kristallwasserfrei u. schm. dann bei 142—145°. — Der aus *m-Dimethylaminobenzoesäure* und *Diäthylaminoäthanol* erhaltene Alkaminester ist dem vorigen in seinen Eigenschaften gleich; sein Chlorhydrat schm., aus A. umkristallisiert, bei 187°. — In analoger Weise sind auch andere Alkaminester durch Kombination von alkylierten o- und m-Aminobenzoesäuren mit Alkaminen erhältlich. Man kann an Stelle der bei den vorstehenden Estern benutzten Verff. der Veresterung (Kondensation mittels konz. Schwefelsäure oder Phosphoroxychlorids) diejenigen anwenden, welche im Erhitzen der Alkylaminobenzoesäurealkylester mit Alkaminen oder in der Umsetzung der Alkylaminobenzoesäurehalogenalkylester mit Aminen bestehen.

Kl. 12q. Nr. 172568 vom 11/3. 1905. [19/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Es wurde weiter gefunden, daſs man die auch als Lokalanästhetika wertvollen *p-Aminobenzoesäurealkaminester* darstellen kann, indem man *p-Aminobenzoesäurealkylester* mit einem *Alkamin* einige Zeit bis zum Kp. des Alkamins erhitzt. Unter Abspaltung von A. entsteht dann der entsprechende Alkaminester. — Das aus *p-Aminobenzoesäureäthylester* und *Oxäthylpiperidin* und Versetzen mit Salzsäure erhaltene Chlorhydrat des *p-Aminobenzoesäureesters des Oxäthylpiperidins* kristallisiert aus A. rein. Versetzt man die wss. Lsg. des Salzes mit Alkali, so wird die Base als bald erstarrendes Öl gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Lg. bildet sie farblose Nädelchen, F. 90°. Das aus *p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester* und Oxäthylpiperidin und Neutralisieren der Reaktionsmasse mit Salzsäure erhaltene salzsaure Salz des Alkaminesters ergibt mit Soda den *Dimethylaminobenzoesäureester des Oxäthylpiperidins* als Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt die Base bei 38—40°. Aus p-Aminobenzoesäuremethylester und Oxäthyldiäthylamin u. Neutralisieren der Reaktionsmasse mit Salzsäure erhält man das salzsaure Salz des entsprechenden Alkaminesters kristallisiert. Durch Umkristallisieren aus A. erhält man ihn rein. Die daraus abgeschiedene Base selbst schmilzt (wasserfrei) nach dem Umkristallisieren aus Lg. bei 59—60°.

Kl. 12q. Nr. 170630 vom 11/8. 1900. [25/4. 1906].

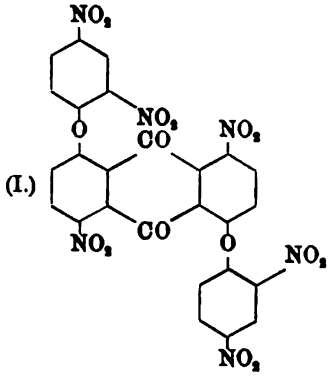
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Monoalphyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäuren.* Die bisherige Darst. der alphylierten Naphtylaminsulfosäuren, welche, abgesehen von der Sulfurierung der sekundären Naphtylamine, in der Weise erfolgte, daſs die entsprechenden Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren mit einem aromatischen Amin in Ggw. des salzsauren Salzes des betreffenden Amins u. von zur Förderung dieser unter Wasser- bezw. Ammoniakabspaltung vor sich gehenden Rk. beigegebenen Körpern, wie Chlorzink, Benzoesäure etc., längere Zeit im offenen Gefäſs auf höhere Temperatur erhitzt wurden, verläuft nie glatt, u. die Ausbeuten an den substituierten Naphtylaminsulfosäuren bleiben ziemlich hinter der theoretisch möglichen zurück. Es wurde nun gefunden, daſs man die *Monoalphyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäuren* in glatter Weise dadurch erhalten kann, daſs man die *α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure* mit den entsprechenden

aromatischen Aminen und deren salzsauren Salzen in W. löst u. hierauf entweder in offenen Gefäfsen unter Rückfluſs kocht oder in geschlossenen Gefäfsen auf höhere Temperaturen erhitzt. So erhält man z. B. die *Phenyl-* oder *p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure* in guter Ausbeute und in reiner Form, so daſs sie unmittelbar zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden kann.

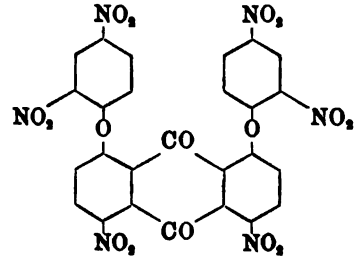
Kl 12q. Nr. 170728 vom 20/3. 1904. [16/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern.* Die nach Pat. 158531 (vgl. C. **1905**. I. 1517) erhältlichen Oxyanthrachinonaryläther, bezw. deren Sulfosäuren (Pat. 164129, vgl. C. **1905**. II. 1476) ergeben beim Nitrieren Nitrokörper, die beim Behandeln mit verseifenden Agenzien glatt in die technisch wichtigen p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone (*p-Nitrooxyanthrachinone*) übergehen, und zwar verläuft diese Nitrierung wesentlich einheitlicher, als die Nitrierung der entsprechenden Oxyanthrachinone selbst. So erhält man z. B. bei der Nitrierung des *Anthrarufindiphenyläthers* fast ausschliefslich den *Nitrophenyläther des p-Dinitroanthrarufins* (Formel I.) feine, graue Nadeln), welcher beim Verseifen glatt in *p-Dinitroanthrarufin* und *2,4-Dinitrophenol* übergeht, während man bei der Nitrierung von Anthrarufin ein komplexes Gemisch von verschiedenen Nitroanthrarufinen erhält. Die Rk. verläuft in der Weise, daſs die Nitrogruppen zunächst in die Seitenketten und dann in die p-Stellung eingreifen; sind die Seitenketten bereits stark sulfuriert, so findet unmittelbar der Eintritt der Nitrogruppe in p-Stellung statt. In gleicher Weise erhält man aus dem *Chrysazindiphenyläther* das entsprechende Nitroderivat (graue Kriställchen, Formel II.), das beim Verseifen glatt *p-Dinitrochrysazin* und 2,4-Di-

(I.)



(II.)



nitrophenol ergibt. Aus der *Sulfosäure des Anthrarufindiphenyläthers* (Pat. 164129) erhält man beim Nitrieren eine Nitrosulfosäure, deren Kaliumsalz schöne lange Nadeln bildet, und die beim Verseifen ebenfalls p-Dinitroanthrarufin ergibt.

Kl. 12q. Nr. 171024 vom 5/3. 1904. [1/5. 1906].

Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- u. 2-Diazo-1-oxynaphtalinsulfosäuren (bezw. deren Anhydriden).* Sulfosäuren des 1-Amino-2-oxynaphtalins u. des 2-Amino-1-oxynaphtalins lassen sich nach der üblichen Methode in Ggw. freier Mineralsäure entweder gar nicht oder nur unter starker oxydierender Nebenwirkung (B. von Naphtochinonsulfosäuren) diazotieren. Es hat sich nun ergeben, daſs ohne Zusatz einer S., d. h. beim bloſsen Mischen z. B. der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure oder ihres

Natriumsalzes mit Nitritlsg. bereits eine teilweise Diazotierung eintritt, die beim schwachen Erwärmen zunimmt, immerhin jedoch auf diese Weise sehr unvollständig verläuft und noch von starken Oxydationswirkungen des Nitrits begleitet ist, dafs aber ein verhältnismäfsig geringer Zusatz eines neutralen *Cuprisalzes* zur Nitritlsg. nicht nur eine ganz bedeutende Beschleunigung der Diazotierung bewirkt, sondern auch die Oxydation der Aminonaphtolsulfosäure völlig unterdrückt oder auf ein Minimum reduziert. Wird an Stelle eines Cuprisalzes (*Kupferchlorid oder -sulfat*) eine Cuproverb., z. B. *Kupferchlorür*, verwendet, so wird letztere nach Mischung mit dem Nitrit durch einen Teil der salpetrigen S. unter Stickoxydentw. sofort zur Cupriverb. oxydiert, und tritt somit auch in diesem Fall die nämliche katalytische Wirkung ein. In beschränktem Mafse zeigen diese auch noch *Eisensalze*, und zwar Ferro-, sowie basische Ferrisalze, doch sind beide für gewisse 2-Amino-1-naphtolsulfosäuren nicht zu gebrauchen, während bei Verwendung von *Kupfersalzen* als *Katalysator* bei allen bis jetzt untersuchten Aminonaphtolsulfosäuren die beschriebene Wirkung eintrat. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der folgenden *Diazosulfosäuren*:

1. *1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure*, erhalten durch Diazotieren der *1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure* unter Zusatz von Kupfervitriol u. Abscheiden der gel. Diazoverb. mittels konz. Salzsäure, bildet ein nicht explosives, graugelbliches kristallinisches Pulver, in reinem W. mit schwach gelber Farbe sll., auf Zusatz von Salzsäure aber gröfstenteils wieder in Form feiner gelblicher Nädelchen ausfallend. Mit Resorcin in alkal. Lsg. kombiniert sie sich sofort zu einem schwarzvioletten Farbstoff. — 2. *1-Diazo-2-naphtol-6-sulfosäure* durch Diazotieren der *1-Amino-2-naphtol-6-sulfosäure;* aus der Diazolsg. fällt auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbarium das Bariumsalz als schwerer, goldgelber, kristallinischer Nd. — 3. *1-Diazo-2-naphtol-7-sulfosäure*, durch Diazotieren der *1-Amino-2-naphtol-7-sulfosäure;* das wie vorstehend erhaltene Bariumsalz bildet einen hellbräunlichen, kristallinischen Nd. — 4. *1-Diazo-2-naphtol-8-sulfosäure*, aus der Diazolsg. durch Salzsäure in weifsen, silberglänzenden Kristallnädelchen; kuppelt von allen Diazoverbb. dieser Klasse am schwersten. — 5. *1-Diazo-2-naphtol-4,6-disulfosäure;* das Bariumsalz bildet rötlich blafsgelbe, glänzende Kriställchen. — 6. *1-Diazo-2-naphtol-4,7-disulfosäure;* das saure Natriumsalz scheidet sich aus der Diazolsg. plötzlich als gelber, kristallinischer, in Wasser wl. Nd. ab. — 7. *1-Diazo-2-naphtol-3,7-disulfosäure;* das Bariumsalz wird als voluminöse, bräunlichgelbe, fast amorphe Fällung erhalten. Die als Ausgangsmaterial dienende *1-Amino-2-naphtol-3,7-disulfosäure* wird durch Reduktion der *1-Nitroso-2-naphtol-3,7-disulfosäure* erhalten; hierzu wird diese in Form ihres sauren Natriumsalzes (erhalten durch Ansäuern einer Lsg. von 2-naphtol-3,7-disulfosaurem Natrium, gemischt mit 1 Mol. Natriumnitrit) mit W. zur dünnen Paste angeschlämmt, in eine salzsaure Zinnchlorürlsg. eingetragen. Das sich sofort ausscheidende saure Natriumsalz der 1-Amino-2-naphtol-3,7-disulfosäure wird abfiltriert und durch Auswaschen mit angesäuertem W. vom Zinn befreit. Es bildet ein in k. W. swl., rötliches, kristallinisches Pulver, das sich in Alkalien mit grüngelber Farbe löst, welche Lösung an der Luft sich nur sehr langsam oxydiert. — 8. *1-Diazo-2-naphtol-3,6-disulfosäure;* das aus der Diazolösung mit Salzsäure und Kochsalz ausgeschiedene saure Natriumsalz bildet einen gelben, käsigen Nd.; die als Ausgangsmaterial dienende *1-Amino-2-naphtol-3,6-disulfosäure* wird durch Reduktion der *1-Nitroso-2-naphtol-3,6-disulfosäure* erhalten. — 9. *1-Diazo-2-naphtol-6,8-disulfosäure;* das Bariumsalz wird als hellgelber, kristallinischer Nd. aus der Diazolsg. mit Salzsäure u. Chlorbarium abgeschieden. — 10. *1-Diazo-2-naphtol-3,6,8-trisulfosäure;* das saure Natriumsalz scheidet sich aus der Diazolsg. beim Ansäuern als orangegelben Kristallbrei aus. Die als Ausgangsmaterial dienende *1-Amino-2-naphtol-3,6,8-trisulfosäure* wird durch Reduktion der *Benzolazo-β-naphtoltrisulfo-*

säure erhalten; dieselbe erfolgt durch Eingießen der kons. Farbstofflsg. in eine salzsaure Zinnchlorürlsg. Das zum größten Teil sich ausscheidende saure Natriumsalz der Aminonaphtoltrisulfosäure wird durch Kochsalz noch völlig abgeschieden, sodann abfiltriert u. mit angesäuertem Salzwasser ausgewaschen. Man erhält es als gelblich kristallinisches, schon in k. W. ll. Pulver, welches aus dieser Lsg. auf Zusatz von Kochsalz wieder ausfällt. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. — 11. *2-Diazo-1-naphtol-4-sulfosäure;* aus der gelbbraunen, schwach angesäuerten Diazolsg. wird durch Kochsalz das Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphtol-4-sulfosäure in gelben, goldglänzenden Nädelchen ausgefällt. — 12. *2-Diazo-1-naphtol-5-sulfosäure;* aus der durch Reduktion der 2-Nitroso-1-naphtol-5-sulfosäure erhaltenen Aminosäure; Bariumsalz bildet grünlichgelbe Kriställchen. — 13. *2-Diazo-1-naphtol-4,7-disulfosäure;* das saure Natriumsalz wird aus der angesäuerten Diazolsg. durch Kochsalz als gelber, kristallinischer Nd. ausgeschieden. — 14. *2-Diazo-1-naphtol-4,8-disulfosäure;* aus der angesäuerten Diazolsg. wird durch Kochsalz das saure Natriumsalz als grünlichgelber, glänzend kristallinischer Nd. abgeschieden. — 15. *2-Diazo-1-naphtol-3,6-disulfosäure; 2-Amino-1-naphtol-3,6-disulfosäure* (erhalten durch Reduktion der *2-Nitroso-1-naphtol-3,6-disulfosäure*) ist als saures Natriumsalz so empfindlich gegen Natriumnitrit, daß schon beim Mischen mit diesem die S. sich oxydiert und zu Grunde geht. Zum Diazotieren muß man deshalb so viel Kupfersulfat nehmen, daß die Gesamtmenge des Nitrits sich in Cuprinitrit umsetzt, nach der Diazotierung wird angesäuert u. ausgesalzen. Das saure Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphtol-3,6-disulfosäure fällt in goldgelben, feinen Kriställchen aus. Die Darst. des sauren Natriumsalzes der 2-Amino-1-naphtol-3,6-disulfosäure, ausgehend von der *1-Naphtol-3,6-disulfosäure*, ist ganz analog derjenigen der 1-Amino-2-naphtol-3,7-disulfosäure unter Nr. 7. Es stellt ein in k. W. schwer, in h. ll. weißes Pulver dar, das aus seiner Lsg. durch Kochsalz sofort in seidenglänzenden Nädelchen ausgefällt wird. Löst sich mit schwach gelber Farbe in Alkalien, welche Lsgg. sich an der Luft dunkelgrün färben. — 16. *2-Diazo-1-naphtol-3,8-disulfosäure;* aus der angesäuerten Diazolsg. fällt Kochsalz das saure Natriumsalz als tieforangegelben, voluminösen Nd. Mit Resorcin in alkal. Lsg. kombiniert sie sich erst beim Erwärmen und scheint diese schwere Kupplungsfähigkeit mit Ausnahme der 2-Diazo-1-naphtol-4,8-disulfosäure all' diesen Diazoverbb. mit zur Diazo- oder Hydroxylgruppe periständ igen Sulfogruppen eigen zu sein. — 17. *2-Diazo-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure*, aus der durch Reduktion von *Benzolazo-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure* erhaltenen *2-Amino-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure*; aus der angesäuerten Diazolsg. fällt Kochsalz das saure Natriumsalz als voluminösen, rötlichgelben, wenig kristallinischen Nd. aus. Die Reduktion der Benzol-azo-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure mittels Zinnchlorür findet in der schon unter Nr. 10 beschriebenen Weise statt. Das saure Natriumsalz der 2-Amino-1-naphtol-3,6,8-trisulfosäure bildet ein weißes, schwach rosa gefärbtes kristallinisches Pulver, das schon in k. W. zl., durch Kochsalz daraus leicht wieder aussalzbar ist. Seine orangegelben, alkal. Lsgg. färben sich an der Luft langsam dunkelgrün. — Die so gewonnenen sehr lichtempfindlichen Diazoverbb. sollen zur Darst. *chromierbarer Oxyazofarbstoffe* Verwendung finden. Ihre Eigenschaften u. der Grad ihrer Kombinationsfähigkeit sind in einer der Patentschrift beigegebenen Tabelle angegeben.

Kl. 12q. Nr. 172446 vom 9/8. 1904. [19/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171024 vom 5/3. 1904; vgl. vorstehend.)

Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- u. 2-Diazo-1-oxynaphtalin (bezw. deren Anhydriden)*. Wie die 1,2- und 2,1-Aminonaphtolsulfosäuren lassen sich nun auch die o-Aminonaphtole selbst in ihre Diazoverbb. bezw. in deren als Diazooxyde

bezeichneten Anhydride nach dem Verf. des Hauptpat. überführen. So scheidet sich aus der filtrierten Diazolsg. des *1-Amino-2-naphtols* auf Zusatz von Kochsalz das *Naphtalin-1,2-diazooxyd* zuerst in öligen Tröpfchen aus, die sich aber bald in gelbe Kriställchen verwandeln, welche man abfiltriert, mit Salzwasser auswäscht u. im feuchten Zustande zur Darst. von Azofarbstoffen benutzt, da ein Trocknen des Diazokörpers in größerer Menge wegen Explosionsgefahr ausgeschlossen ist. Statt den Diazokörper in fester Form abzuscheiden, kann man die Lsg. auch unmittelbar benutzen, nachdem man sie mit überschüssiger Soda versetzt und vom Kupfercarbonat abfiltriert hat. Aus der Diazolsg. des *2-Amino-1-naphtols* scheidet sich schon in der Kälte der Diazokörper in gelblichgrünen Kriställchen aus. Beim Erwärmen geht der Nd. wieder in Lsg. Das Filtrat, rasch abgekühlt, scheidet das *Naphtalin-2,1-diazooxyd* in gelben Kriställchen aus, die man abfiltriert u. mit Salzwasser auswäscht. Diese Diazooxyde, die Verwendung zur Darst. von Oxyazofarbstoffen finden sollen, sind ungemein lichtempfindlich u. werden schon durch diffuses Licht stark gebräunt.

Kl. 12q. Nr. 171028 vom 1/12. 1904. [16/5. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indophenolsulfosäuren.* Während die Darst. der Indophenole selbst durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Phenylendiamin u. Phenolen nur schwierig ist u. zu wenig haltbaren Prodd. führt, hat sich im Gegensatz hierzu ergeben, daſs sich aus p-Phenylendiaminsulfosäure und Phenolen bei gemeinsamer Oxydation in alkal. Lsg. Indophenolsulfosäuren nicht nur in auſserordentlich glatter Rk. darstellen lassen, sondern daſs diese auch eine Beständigkeit besitzen, wie sie bei dieser Körperklasse nicht erwartet werden konnte. Proben, die mehrere Jahre gelagert hatten, erwiesen sich bei erneuter Unters. als völlig unverändert u. lieferten beim Behandeln mit Schwefelnatrium die gelblichen Lsgg. der entsprechenden Diphenylaminderivate. Sie enthielten also keine Kondensationsprodd., deren Anwesenheit sich durch eine schmutzig violettbraune Farbe der mit Schwefelnatrium behandelten Lsg. verraten haben würde. Dabei ist nicht nötig, bei der Oxydation die in der Patentschrift 157288 (vgl. **1905**. I. 315) geforderte niedrige Temperatur einzuhalten, man kann auch bei + 5° arbeiten. Die aus *p-Phenylendiaminsulfosäure* u. *m-Kresol* so entstehende *Indophenolsulfosäure* wird durch Aussalzen nach dem Filtrieren und Trocknen als ein schwarzbraunes Pulver erhalten, daſs sich in W. mit blauvioletter Farbe löst. Konz. Natronlauge bewirkt Farbenumschlag nach Reinblau, verd. Salzsäure nach Schwärzlichblau. In konz. Schwefelsäure löst sich die Indophenolsulfosäure mit gelblichgrüner Farbe. Schwefelnatrium erzeugt die hellgelbe Lsg. des Diphenylaminderivates. Die entsprechende Indophenolsulfosäure aus *o-Kresol* wird in gleicher Weise dargestellt. Deren wss. Lsg. ist etwas rötlicher und wird durch konz. Natronlauge gleichfalls nach Blau verändert. Die Indophenolsulfosäure aus *Phenol* zeichnet sich durch eine auſserordentlich leichte Löslichkeit aus und kann aus der rein blau gefärbten Oxydationsflüssigkeit nur schwer ausgesalzen werden. Die Indophenolsulfosäure, die aus *α-Oxynaphtoesäure* in der oben beschriebenen Weise dargestellt werden kann, löst sich in W. mit bordeauxroter Farbe u. verhält sich obigen Indophenolsulfosäuren sehr ähnlich. Wie Hypochlorit können andere in alkal. Lsg. wirksame Oxydationsmittel benutzt werden. Die Stellung der Sulfogruppe in diesen Indophenolsulfosäuren ist noch nicht genau bestimmt, wahrscheinlich befindet sie sich in m-Stellung zum Brückenstickstoffatom. Die Indophenolsulfosäuren des vorliegenden Verf. sind wichtige Zwischenprodd. für die Darst. der Schwefelfarbstoffe, welche sich durch Reinheit der Nuance auszeichnen.

Kl. 12q. Nr. 171790 vom 6/5. 1905. [5/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajakols, Kreosots und deren Derivaten.* Die bisher unbekannten Alkyloxyacetylverbb. des Guajakols und Kreosots sind für die externe Therapie infolge ihrer Ungiftigkeit, Geruchlosigkeit u. grofsen Resorptionsfähigkeit im Gegensatz zu den freien Phenoläthern zur äufserlichen Verwendung bei Behandlung der Tuberkulose sehr geeignet. Selbst in gröfseren Mengen auf der Haut verrieben, zeigen sie absolut keine Reizwirkung. Zur Darst. der neuen Verbb. wird *Kreosot*, *Guajakol* oder deren Derivate mit *Alkyloxyessigsäuren* oder ihren Derivaten, z. B. Äthoxyessigsäurechlorid, nach einer der für die Darst. von Acetat üblichen Methoden verestert. Das auf diese Weise erhaltene *Äthylglykolylguajakol* der Formel $CH_3<\begin{matrix}OC_2H_5\\COOC_6H_4—OCH_3\end{matrix}$ bildet ein farbl. Öl, Kp_{10}. 150°; es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Anstatt des *Äthoxyessigsäurechlorids* kann auch die äquivalente Menge des entsprechenden Bromids oder Jodids verwendet werden. — Das aus *Guajakol* und *Methoxyessigsäure* erhaltene *Methoxyacetylguajakol* gleicht dem vorigen Derivat in Ansehen u. Eigenschaften; Kp_{10}. 170—171°. — Der aus *Kreosot* und *Äthoxyacetylchlorid* erhaltene neue *Ester* bildet ein farbloses Öl, Kp_{20}. 152—176°. — Das aus *Brenzkatechinmonoäthyläther* und Äthoxyessigsäurechlorid erhaltene *Äthylglykolylguäthol* ist ein farbloses, geruchloses Öl, Kp_{10}. 170°.

Kl. 12q. Nr. 172105 vom 5/6. 1904. [9/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinisarinen.* Anscheinend auf andere Weise nicht darstellbare heteronuklearsubstituierte Chlorchinisarinderivate können nun äufserst leicht erhalten werden, wenn man *Hydrochinon* mit solchen *Chlorphtalsäuren*, welche nicht mehr als 1 Atom Chlor in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, kondensiert. Besonders brauchbar haben sich die *4,5-Dichlorphtalsäure* und die *3-Chlorphtalsäure* erwiesen, während es z. B. nicht möglich war, Tetrachlorphtalsäure und 3,6-Dichlorphtalsäure in der entsprechenden Weise zu kondensieren. — Das aus Hydrochinon u. 4,5-Dichlorphtalsäure so erhaltene *Dichlorchinisarin* kristallisiert aus Eg. in braunroten Blättchen, Kp. 255°, die im allgemeinen in Lösungsmitteln mit etwas blauerer Farbe l. sind als das Chinisarin (gefunden 22,45% Cl, berechnet für 2 Cl 22,9%). Die Lsg. in Natronlauge ist blau, diejenige in konz. Schwefelsäure stark blaustichig rot. Auf Zusatz von Borsäure zeigt die schwefelsaure Lsg. gelbe Fluoreszenz. — In derselben Weise wird bei Anwendung von 3-Chlorphtalsäure das *5-Chlorchinisarin* erhalten. Es kristallisiert aus Eg. in braunroten Nadeln, Kp. 240°, und steht in seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Chinisarin und dem vorher beschriebenen Dichlorchinisarin.

Kl. 12q. Nr. 172300 vom 19/8. 1905. [18/6. 1906].

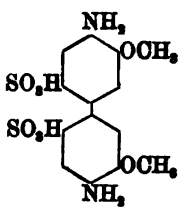
(Zus.-Pat. zu Nr. 167743 vom 19/8. 1904; vgl. C. **1906**. I. 1071.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Dichlorchrysazin.* Wie im Hauptpatent 167753 für Anthrarufin dargetan worden ist, geht auch das Chrysazin entgegen den Angaben des Pat. 127669 (vgl. C. **1902**. I. 338) bei 100° nicht in das p-Dichlorchrysazin über. Die Aufnahmefähigkeit für Chlor bei 100° mufs bei Chrysazin in wss. Suspension geradezu gleich Null bezeichnet werden. Arbeitet man aber in stark schwefelsaurer wss. Suspension bei erhöhter Temperatur, so tritt Chlor auch hier mit Leichtigkeit in das Molekül ein. Die innezuhaltenden Temperaturen können um etwa 120° in ziemlich weiten Grenzen variiert werden. Ein sehr reines *p-Dichlorchrysazin* in

vorzüglicher Ausbeute erhält man z. B. bei 125°. Doch ändert die Steigerung der Temperatur selbst auf 140° am Endresultat nur wenig. Das p-Dichlorchrysazin dient als Ausgangsmaterial zur Darst. wertvoller Farbstoffe.

Kl. 12q. Nr. 172106 vom 25/5. 1905.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Di-o-anisidindisulfosäure.* Während Benzidin und Tolidin sich nicht glatt in Disulfosäuren überführen lassen, läfst sich nun eine zur Darst. von Farbstoffen geeignete *Di-o-anisidindisulfosäure* von wahrscheinlich nebenstehender Konstitution glatt aus *Di-o-anisidin* durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei Vermeidung starker Temperaturerhöhung (nicht über +4°) darstellen. — Aus dem Reaktionsgemisch stellt man zunächst durch Übersättigen mit Kalk das Kalksalz u. aus diesem durch Umsetzen mit Soda das Natriumsalz dar, welches sich aus der eingeengten Lsg. in Form silberglänzender, kristallwasserhaltiger Blättchen nahezu völlig ausscheidet. Dieses swl., neutrale Natriumsalz löst sich in h. W. im Verhältnis von etwa 1 : 10, während die freie Disulfosäure sll. ist und aus den Lsgg. des Natriumsalzes nur durch grofsen Überschufs an Mineralsäure oder aber durch Zusatz von Kochsalz zu der angesäuerten Lsg. als weifser, kristallin. Nd. ausgefällt wird.



Kl. 12q. Nr. 172461 vom 28/7. 1904. [21/6. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer 3,4-Dichloranilinsulfosäure.* Durch Erhitzen von *3,4-Dichloranilin* mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur (215°), vorteilhaft in dem bekannten Backofen, gelangt man zu einer *3,4-Dichloranilinsulfosäure*, der wahrscheinlich die Konstitution $NH_2 : Cl : Cl : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$ zukommt. Aus der erhaltenen Reaktionsmasse wird die neue Dichloranilinsulfosäure durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure rein gewonnen. Die S. stellt in dieser Form ein weifses Pulver dar, das in 200 Teilen sd. W. und in 1000 Teilen W. von 20° l. ist und aus sd. wss. Lsg. in feinen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Die S. liefert eine Diazoverb., welche farblos und gleichfalls in W. swl. ist; die Salze der S. kristallisieren fast sämtlich gut. Das Natriumsalz bildet grofse glänzende Blättchen, die in 1,5 Teilen sd. W. und in 5 Teilen W. von 20° l. sind. Das Kaliumsalz läfst sich in besonders schönen Kristallen erhalten und ist in 2,5 Teilen W. von 100°, aber erst in 25 Teilen W. von 20° l. Das Kupfersalz ist gelbgrün gefärbt u. in 120 Teilen W. von 20° l. Das Bariumsalz ist in 50 Teilen W., das Zinksalz in 30 Teilen W. von 20° l. Die neue Dichloranilinsulfosäure soll zur Herst. von Farbstoffen, bezw. Zwischenprodd. für die Farbstoffherst. Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 172569 vom 30/7. 1905. [19/6. 1906].

Max Bodenstein, Leipzig, *Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten.* Eine glatte Reduktion des Azobenzols etc. zu *Benzidin* etc. wird nun in technisch und wirtschaftlich vorteilhafter Weise erzielt, wenn man den Azokörper, in wss. *Salz-* oder *Schwefelsäure* suspendiert, nach Zusatz von wenig *Jod, Jodwasserstoff, Jodkalium* oder dgl. mit *schwefliger Säure* behandelt. Es wird also der bisher als Lösungsmittel benutzte A. vermieden, ein erheblicher Verlust an Jod findet nicht statt, da kein Jod durch Eintritt in die organischen Stoffe verloren geht und die Reaktionsfl. nach Abtrennung des ausgeschiedenen Benzidinsulfats etc. sofort für eine neue Operation benutzt werden kann, nachdem sie aus einer Vorratslsg. wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht worden.

ist. Die geringe Jodmenge, welche in Lsg. dem abgetrennten Benzidinsulfat anhängt, kann aber auch leicht wiedergewonnen werden durch Auswaschen des abgeschiedenen Benzidins mit etwas Sulfatlsg. und Überführung der geringen, in der Lauge enthaltenen Jodmengen zuerst in unl. Kupferjodür und alsdann wieder in Jod. Ein erheblicher Vorteil des neuen Verf. ist schliefslich darin zu erblicken, dafs die Ausbeute an Benzidin gegenüber der an *Diphenylin* erheblich günstiger ist, als wenn fertiges Hydrazobenzol wie bei den früher üblichen Verff. in starke Salzsäure zur Umlagerung eingetragen wird. In analoger Weise verläuft die Rk. beim *o-Azotoluol*, doch mufs hier die Temperatur etwas höher (40—50°) gewählt werden, ohne dafs die Ausbeute an *o-Tolusidin* gegenüber der an *Ditolylin* erheblich verschlechtert wird. In gleicher Weise gelingt die Reduktion des *m-Azotoluols* und des *o-Azoanisols* zu *o-Dianisidin*. Die Reduktion erfolgt bei letzteren äufserst schnell, offenbar wegen der sehr erheblichen Löslichkeit des o-Azoanisols in der starken Salzsäure. Wegen der gröfseren Löslichkeit des schwefelsauren o-Dianisidins wird das aus der Reduktionsfl. abgeschiedene Dianisidinsulfat nach Suspension in w. W. zweckmäfsig durch Alkalichromat oder Dichromat in das fast unl. Chromat umgewandelt. Einen Verlust an o-Dianisidin bewirkt die stärkere Löslichkeit des Sulfats natürlich nicht, weil ja die von ihm abgesaugte Mutterlauge die Reaktionsfl. selbst ist, die immer wieder verwendet wird. Ebenso vollendet sich die Reduktion der *m-Azobenzoldisulfosäure* zu *Benzidin-2,2-disulfosäure* bei Zimmertemperatur in glatter Weise; letztere scheidet sich allmählich in kleinen, fast unl. Kristallen ab.

Bibliographie.

Dussert, P., Manuel de fabrication des Alcools. Partie II: Tables d'augmentation et de réduction des degrés alcooliques. Paris 1905. 12. 235 pg.

Gautier, A., et **Delépine, M.**, Cours de Chimie organique. 3. édition. Paris 1905. gr. in-8. XXIV et 800 pg. av. figures. Mark 15.

Henry, Y., Le Caoutchouc en Afrique Occidentale Française. Paris 1905. 8. VII et 100 pg. av. figures.

Jäger, G., Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. Braunschweig 1906. 8. XI und 121 SS. mit 8 Figuren. Mark 3,50.

L'Industrie Frigorifique. Organe du Syndicat général de l'industrie frigorifique. Paris. 8. av. figures. — Année 1906 (12 nos.). Mark 14.

Jüptner, H. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Band I: Chemische Technologie der Wärme u. der Brennmaterialien. Teil 2: Technische Feuerungen u. Kälteerzeugung. Wien 1906. gr. 8. IV u. 256 SS. mit 182 Abbildungen. Mark 7.

Band I, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1905—1906. 345 und 261 SS. mit 300 Abbildungen. Mark 14.

König, J., Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Praktisches Handbuch. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1906. Lex. 8. ca. 1100 SS. mit 1 farbigen Tafel und 352 Figuren. Leinenband. Mark 32.

Lindenberg, F., Die Asphaltindustrie. Darstellung der Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Asphalte u. deren Anwendung. Wien 1906. 8. X u. 320 pg. mit 46 Figuren. Mark 3.

Schlufs der Redaktion: den 16. Juli 1906.

Bradley, W. M. 390.
Bréaudat, L. 448.
Breuil, P. 464.
Briner, E. 392.
Buchböck, G. 392.
Cantoni, H. 419.
Carlson, A. J. 443.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 477.
Chem. Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann 470.
Chéneveau, C. 396.
Chrétien, P. 408.
Clarke, L. 432.
Coehn, A. 409. 410.
Conrad, M. 434.
Cornu, F. 451. 452.
Curie, P. 396.
Davies, J. H. 459.
Delépine, M. 413.
Dember, H. 395.
Deschauer, A. 421.
Doelter, C. 451.
Drawe, P. 459.
Dreaper, W. P. 442.
Dunlop, H. 461.
Duparc, L. 456.
Eckhardt, F. 391.
Eger, E. 468.
Elbner, A. 433.
Engels, P. 432.
Evans, P. N. 394.
Eyermann, J. 453.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 468. 470. 471. 474. 478.
Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning 471. 472. 473. 478.
Fauvel, P. 443.
Fischer, E. 424.
Fischer, F. 395.
Fischer, O. 441.
Freund, M. 430. 438.
Friderich, L. 465.
Friedländer, P. 471.
Friedrich, K. 413. 414.
Gary, M. 454.
Gautier, A. 403. 425.
Gehrcke, E. 396.
Guarnieri, P. 460.
Guthe, K. E. 412.
Guye, Ph. A. 465.
Haller, A. 421.
Heinz 441.
Helch, H. 462.
Herring, P. T. 443.
Heyn, E. 463.
Hoffmann, B. 404.
Holtschmidt, W. 460.
Ibele, J. 437.
Jackson, C. L. 432.
Job, A. 402.
Johnsen, A. 458.
Jowitschitsch, M. Z. 417
Kalle & Co. 473.
Kauffmann, H. 428.
Kaufmann, W. 396.
Kaye, F. 462.
Kisskalt, K. 449.
Kissling, R. 467.
Knoll & Co. 469.
Kohl, F. G. 442.
Krafft, F. 420. 426.
Krell, K. 420.
Küchler, H. 404.
Kurz, K. 391.
Laborde, A. 396.
Laube, E. 436.
Laue, O. 433.
Lazennec, I. 434.
Leach, F. P. 430.
Leach, M. F. 448.
Lehmann, O. 393.
v. Lerch, F. 411.
Leroux, A. 414.
Lesser, E. J. 443.
Lewin, L. 396.
Ley, H. 419.
Liebermann, C. 422.
Löw-Beer, O. 471.
Lorenzen, J. 402.
Ludwig, E. 457.
Mc Connell Sanders, J. 390. 432.
Mc Kim Marriott, W. 460.
Magnanini, G. 458.
Mailhe, A. 402. 417.
Malfitano, G. 410.
Mallet, E. 465.
Manville, O. 408.
Marckwald, W. 412.
Mastbaum, H. 450.
Medri, L. 459.
Menschutkin, B. 417.
Miethe, A. 396.
Millochau, G. 397.
Mitchell, Ph. H. 443.
Mixter, W. G. 414.
Moissan, H. 392. 404.
Monaco, E. 452.
Moureu, Ch. 434.
Mügge, O. 452.
Müller, F. 404.
Münzer, E. 445.
Muller, J. A. 426.
Nernst, W. 397.
Neuwirth, V. 452.
Nyberg, B. 418.
Ohly, J. 465.
Ossendowski, A. M. 456.
Pankrath 458.
Pantanelli, E. 446.
Panzer, Th. 457.
Pearce, F. 456.
Pelikan, A. 455.
Pellini, G. 427.
Penfield, S. L. 390.
Perkin jr., W. H. 426. 432.
Perman, E. Ph. 389. 459.
Peters, F. 444.
Platten, F. 465.
Pohl, J. 445.
Pratt, J. H. 454. 464. 466.
Reitz, A. 450.
Reitz, H. H. 438.
Rengade, E. 410.
Reynolds, W. C. 463.
Richmond, H. D. 449.
Robertson, F. B. 445.
Rosenlew, E. 420.
Royle, J. J. 463.
Rubens, H. 397.
Rubner, M. 447. 448. 450.
Ruhemann, S. 421.
Sabatier, P. 402.
Sabin, A. H. 466.
Sani, G. 430.
Schäfer, E. A. 443.
Schäfer, H. 429.
Schidrowitz, Ph. 462.
Schindler, E. 441.
Schmeifser, C. 454.
Schmid, A. 462.
Schneider, O. 453.
v. Schönthan, H. 404.
Scholl, R. 418.
Schröder, I. 391.
Shemtschuahny, S. 414.
Sichling, H. 467.
Siegfeld, M. 449.
Simonsen, J. L. 426.
Stenger, E. 396.
Stock, A. 404.
Stoecker, M. 426.
Ströhlein & Co. 390.
Sutcliffe, R. 463.
Szilágyi, J. 466.
Tanret, G. 424.
Thiele, H. 446. 463.
Thorp, A. W. 461.
Tiffeneau 430.
Tollens, B. 424. 429.
Tswett, M. 458.
Urbain, G. 410.
Van Leeuwen, J. D. 389
Verein für chem. Industrie 469.
Villarello, J. D. 452.
Villiers, A. 390.
Voswinkel, A. 469.
Walbaum, H. 444.
Wallerant, F. 392.
Wedekind, R. & Co. 478
Weinland, E. 444.
Werner, F. 419.
Wetzig, B. 455.
Wilson, A. 442.
Windaus, A. 415.
Wolf, C. G. L. 460.
Wolf, K. 446.
Zart, A. 434.
Zdarek, E. 457.
Zinno, S. 458.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schlufs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 23. Juli 1906.

4f. A. 12951. **Glühkörper**, Verfahren zur Herstellung von — unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Hans Carl Albrecht, Rothenburg ob der Tauber. 10/8. 1906.

10b. B. 41066. **Heizmittel**, Leicht entzündliches — aus Metall und Sauerstoff- oder Schwefelträgern mit regelbarer Brenndauer. Julius Benk, Nicolassee. 8/10. 1905.

12i. C. 13689. **Salpetersäure**, Apparat zur Ausführung des Verfahrens der Darstellung von — oder dgl. aus Luft bzw. anderen Gasgemischen.

Klasse:

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 10/6. 1905.

12n. L. 18934. **Schwermetalle**, Verfahren zur Gewinnung schwerlöslicher Verbindungen der destillierbaren —. Carl Luckow, Köln. 10/12. 1903.

12o. A. 12718. **Anthracen**, Verfahren zur Darstellung hochprozentigen — aus Rohanthracen. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 6/1. 1906.

12p. F. 19493. **Berberin**, Verfahren zur Herstellung von Derivaten des —. Dr. Martin Freund, Frankfurt a. M. 9/11. 1904.

Klasse:

28b. D. 16288. **Rohpetroleum**, Verfahren zur Geruchsverbesserung der Destillate von —. Dr. Julius Dehnst, Halensee. 25/9. 1905.

75d. D. 16904. **Kasein**, Verfahren zur Nachbildung von Naturmustern, wie z. B. Horn, Perlmutter, Elfenbein und Marmor durch eiweifsartige Stoffe, insbesondere —. Raoul Desgeorge, Lyon u. François Lebreil, Villeurbanne, Frankr. 5/9. 1906.

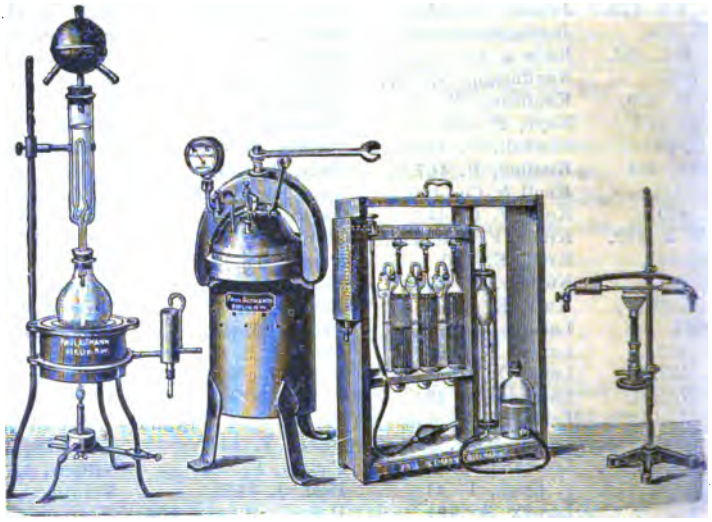
85c. R. 18755. **Abwässer**, Verfahren zur Reinigung von —. Wilhelm Rothe & Comp., Berlin. 7/7. 1903.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN S. 42,** Gitschinerstr. 44.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

Dresden-A. 19.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases

auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 30 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse.

chem Lab.

Chemisches Central-Blatt.

06 Band II. Nr. 6. 8. August.

Apparate.

llen P. **Ford**, *Ein Gasentwickler für Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Gase.* Vf. empfiehlt eine nur wenig modifizierte Form des von KNORR . Americ. Chem Soc. **19**. 818; C. **97**. II. 1092) angegebenen Gasentwicklers. ichtigste Änderung besteht darin, daſs in einem seitlichen Tubus des $CaCl_2$- s noch ein Sicherheitsrohr angebracht ist, das den Zurücktritt des W. aus aschflasche in den App. verhindert. Der App. ist im Original unter genauer e der Dimensionen abgebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 793—95. Bridgeport. Conn. The Eaton. Cole and Burnham Co.) ALEXANDER.

. **Schmidt & Cie.**, *Neuer Gasentwicklungsapparat.* Der App. besteht aus ptteilen (s. Fig. 24): *A* Entwicklungsgefäſs, *B* Säureüberschuſsgefäſs, *C* Einäſs. *C* wird in dem oberen Teil mit der festen Substanz (Schwefeleisen, Marmor etc.) beschickt, dann durch *a*, in *A* dicht an die Seite anlehnend, eingebracht. Nach Eindichtung von *B* in *a*, des Sicherheitsrohres *S* in *a*, und des Entnahmerohres *E* in *c* wird bei geschlossenem Hahn *H* in *B* Säure zu $^3/_4$ eingefüllt, so daſs die S. in *A* bis an die Einschnürung *b* des Gefäſses *C* u. in der Höhe des unteren Endes von *S* steht. Nach Öffnen von *H* beginnt die Gasentwicklung in lebhafter Weise, die verbrauchte S. wird mit den Gasbläschen durch die oberen

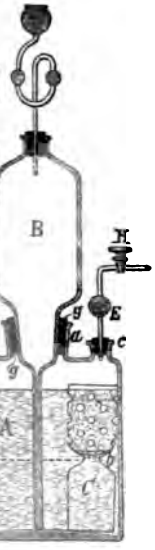


Fig. 24.

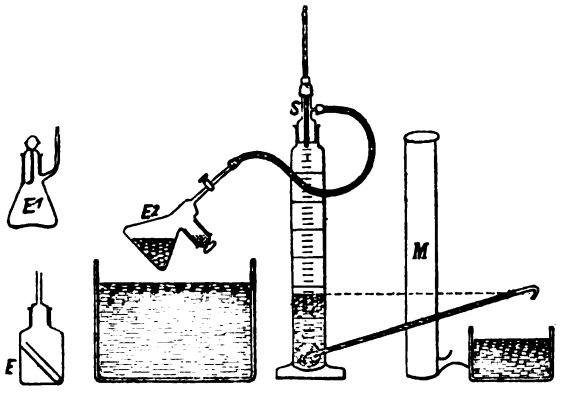


Fig. 25.

des Einsatzgefäſses in rascher Zirkulation mitgeführt, durch die unteren strömt in *C* neue S. nach. Nach Schlieſsen von *H* hört die Gasentwicklung An dem App. ist kein Schliff vorhanden, die einzelnen Teile können leicht

ersetzt werden; in n. Größe faßt er 10 l S., das Gefäß *C* ca. 600 g FeS. In *A* können bis 5 Gefäße eingesetzt werden, u. in diesem Falle entwickelt der App. pro Minute etwa 10 l H_2S. Die verbrauchte S. kann mittels eines durch *B* gehenden Hebers abgezogen werden. In *C* verhindert ein Hartgummisieb das Herausfallen von Substanz. Der App. ist, auch in doppelter Größe, zu beziehen von W. Schmidt & Cie, Luisenthal i. Thür. (Chem.-Ztg. **30**. 474—75. 16/6. Luisenthal i. Thür.) Bloch.

H. Rebenstorff, *Vereinfachte Abmessung und Reduktion von Gasen.* Mit nebenstehendem App. (Fig. 25) können Gasvolumenmessungen bis zu 0,5% Genauigkeit bei einfacher und bequemer Reduktion auf Normaldruck und -temperatur bewerkstelligt werden. Das für den jeweiligen Zweck der Best. verschieden vorgerichtete Entwicklungsgefäß (*E*, E_1, E_2) wird in ein großes, W. enthaltendes Gefäß eingesetzt, nach Erfordernis darin fest gehalten oder zur besseren Abkühlung bewegt. Aus dem Entwicklungsgefäß gelangt das Gas durch einen engen, dickwandigen Schlauch in den kalibierten Standcylinder mit Bodentubus. In besonderen Fällen kann zwischen Entwickler und Meßgefäß eine Kühlschlange eingeschaltet werden. Von einer Wasserkühlung des Meßgefäßes wird abgesehen, da nur verschwindend geringe Fehler unterlaufen. Durch Drehen eines in den Kork des Bodentubus fest eingesetzten, knieförmig gebogenen Abflußrohres kann für Anfang u. Ende der Best. ein bestimmter Druck erzeugt werden. Beim Füllen des Cylinders mit W. bis zur Nullmarke steht dieses Rohr senkrecht, nach Verbinden des Entwicklungsgefäßes mit dem Cylinder wird dasselbe seitwärts über eine Auffangschale etwas herabgedreht. Bei Abschluß der Gasentwicklung u. Abkühlung des Entwicklers durch Bewegen im Kühlwasser soll das Niveau im Cylinder u. Rohr gleich hoch stehen. Eine Niveaudifferenz von 1 cm macht $^1/_{1000}$ Fehlerablesung aus. Falls zwischen Entwickler und Cylinder ein Hahn vorhanden ist, kann man bei Abschluß desselben den Druck im Meßcylinder durch Aufwärtsdrehen des Seitenrohres erhöhen u. so bei geringerem Luftdrucke als 760 mm das zu bestimmende Gasvolumen durch Erhöhung des Druckes der Wassersäule um je 1 cm auf $^3/_4$ mm Abweichung, auf Normaldruck bringen. Gegen strahlende Wärme wird der Meßcylinder durch den Aluminiumblechmantel *M* ausreichend geschützt. Die Reduktion auf Normaldruck kann bei jeder Temperatur annähernd ausgeführt werden, wenn auf je 0,75 mm, um die der Luftdruck von 760 mm abweicht, $^1/_{1000}$ des abgelesenen Volumens von diesem selbst subtrahiert oder addiert wird. Wenn die Temperatur nur um wenig mehr als 5° von 19° abweicht, kann innerhalb derselben Fehlergrenze die Reduktion auf 6° u. Trockenheit angenommen werden, indem man $^1/_{15}$ u. dann $^1/_{50}$ des Volumenwertes von diesem bei 19° feucht gesättigten Volumen selbst abzieht. (Chem.-Ztg. **30**. 486—87. 19/5. Dresden, K. S. Kadettenkorps.) Bloch.

Gustav Müller, *Abdampfschalen mit Notizrand.* Um auf Abdampfschalen Notizen schreiben zu können, tragen diese an ihrem Rande eine kleine rechteckige Platte mit mattierter Oberfläche als Ansatz. — Zu beziehen vom Vf., Ilmenau i/Th. (Chem.-Ztg. **30**. 715. 21/7.) Hahn.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Trevor, *Über die allgemeinen Gleichungen der Theorie der Lösungen.* Es werden auf thermodynamischem Wege allgemein gültige Zustandsgleichungen für eine Lsg. aus 2 Komponenten abgeleitet, von denen die eine nicht flüchtig ist. Der rein mathematische Inhalt der Abhandlung ist im Referat nicht wiederzugeben;

es sei daher auf das Original verwiesen. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 392 bis 412. Mai. [März] CORNELL Univ.) SACKUR.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. V. Teil. Lösungsvermögen.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **55**. 281; C. **1906**. I. 1648.) Der Lösungsvorgang ist ein chemischer Vorgang; indifferente Lösungsmittel und gel. Stoffe gibt es im allgemeinen nicht. Der Wandel in den Anschauungen über den Lösungsvorgang wird dargelegt. Beim Lösen kann eine Depolymerisierung, eine Ionenspaltung und eine Association der lösenden und der gel. Molekeln oder Ionen eintreten. Daten werden zusammengestellt, aus denen hervorgeht, wie zahlreich polymerisierte Stoffe sind. Die binären und ternären Metallsalze müssen nach ihrer Schwerflüchtigkeit — im Vergleich zu den Metallalkylen — sehr weitgehend associiert sein. Es ist häufig gezeigt worden, daſs sich auch in Lsgg. polymerisierte Molekeln finden. — Vf. hat gezeigt, daſs nicht nur Salze, SS. und Basen leiten. Die reinen Lösungsmittel sind selbst als Lsgg. aufzufassen, wodurch sich ihr Eigenleitvermögen leicht erklärt. — Die verschiedenartigsten Körperklassen liefern kristallisierte oder isolierbare Molekularverbb. mit anorganischen Salzen. Solche Verbb. sind in den verschiedensten Lösungsmitteln nachgewiesen oder angenommen worden. Die betreffenden Lösungsmittel enthalten meist O, N oder S, also polyvalente Elemente. Sie polymerisieren sich namentlich mit Halogenverbb.; die Halogene sind ihrerseits ebenfalls polyvalent. Die ABEGG-BODLÄNDERsche Theorie vom Zusammenhang der Löslichkeit und der Ionisierungstendenz berücksichtigt nur einen Teil des Lösungsvorganges. Je gröſser der Polymeriegrad des Salzes und seine Fähigkeit, labile Molekularverbb. zu bilden, ist, desto gröſser ist seine Löslichkeit. Die binären Salze sind besonders stark associiert, haben hohe Ionisierungstendenz und eine ausgeprägte Fähigkeit zur Hydratbildung, sind also in W. ll.; organische associierte Sauerstoffverbb. sind meist l. in W., die wenig associierten aromatischen Nichtelektrolyte sind praktisch in W. unl. Diese Überlegungen lassen sich auf alle Lösungsmittel übertragen. Bei den Lösungsmitteln kommt es also in erster Linie auf den Associationsfaktor und die DEK. an, beim gel. Körper auf die Möglichkeit, in Ionen zu zerfallen und Molekularverbb. zu bilden.

Vf. untersucht wieder den „Normalelektrolyten“ Tetraäthylammoniumjodid und ähnliche Salze in 23 Lösungsmitteln, deren DEK. zwischen 6 und 82 und deren Associationsfaktor zwischen 1 u. 4 liegt. Die Versuchstemperaturen sind 0 u. 25°, die Methoden die üblichen. Verwendet werden: W., Methylalkohol, A., Glykol, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Methylsulfocyanid, Äthylsulfocyanid, Nitromethan, Nitrosodimethylin, Acetylaceton, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Aceton, Essigsäureäthylester, Salpetersäureäthylester, Benzoylessigsäureäthylester, Malonsäuredimethylester, Cyanessigsäuremethylester und Cyanessigsäureäthylester. Die Löslichkeit schwankt zwischen 0,0004 g Tetraäthylammoniumjodid pro 100 ccm Lsg. und 35,5 g. Die Löslichkeit steigt durchweg mit der Temperatur, am stärksten bei den OH-haltigen Lösungsmitteln, die auch die am stärksten associierten sind.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daſs für eine Reihe von verschiedenen Lösungsmitteln die lösende Kraft unter sonst gleichen Bedingungen um so gröſser ist, je associierter die Molekeln des Lösungsmittels sind. Zwischen dem Lösungsvermögen und der DEK. der Lösungsmittel scheint in der Tat ein Zusammenhang zu bestehen. Körper mit labilen Gruppen zeigen Abweichungen, weil bei ihnen durch den Lösungsvorgang chemische Umlagerungen stattfinden.

Die Leitvermögen der gesättigten Lsgg. werden gemessen, soweit sie noch nicht bekannt sind. Es ergibt sich für 14 Lösungsmittel, daſs die bei 25° gesättigten Lsgg. fast den gleichen Dissociationsgrad haben, nämlich ca. 48%. Vf. schlieſst:

Für eine Molekel des Elektrolyten ist die Löslichkeitsgrenze in verschiedenen Ionisierungsmitteln erreicht, wenn diese Lagg. den gleichen Dissociationsgrad aufweisen. Die molekularen Leitfähigkeiten zweier gesättigter Lagg. stehen im umgekehrten Verhältnis der inneren Reibungen der reinen Lösungsmittel, was man zur Berechnung der betreffenden Größen benutzen kann.

In 8 Lösungsmitteln wird die Löslichkeit des Tetramethylammoniumjodids und in 14 die des Propylsalzes bestimmt. Die Resultate sind die gleichen. Die Löslichkeit steigt mit dem Mol.-Gew. des gel. Homologen. In einer Reihe homologer Lösungsmittel nimmt das Lösungsvermögen mit steigendem Mol.-Gew. ab. Bei gleichem Kation ist die Löslichkeit beim Chlorid am größten, beim Jodid am kleinsten. Im Furfurol ist KJ löslicher als KBr und KCl. Von den Jodiden ist das Li-Salz am löslichsten, das Rb-Salz am schwersten l. KJ wird in 17 Lösungsmitteln untersucht. Die Verhältnisse sind wesentlich anders als bei den Tetraalkyljodiden. Nur W., Äthylenglykol, Methylalkohol und A. haben einen positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, bei allen anderen Fll. ist er negativ. Die Temperaturkoeffizienten sind weit kleiner als beim Alkylsalz. Auch beim KJ ist die Löslichkeit im allgemeinen um so größer, je associierter das Lösungsmittel ist. Negative Temperaturkoeffizienten werden auch für LiJ, NaJ, RbJ in mehreren Lösungsmitteln beobachtet und entsprechend Wärmeentw. beim Lösen. Mit abnehmender Löslichkeit in der Reihe der Jodide nähert sich der Temperaturkoeffizient der Null oder wechselt das Zeichen. (Z. f. physik. Ch. 55. 683—720. 26/6. [25/2.] Riga. Phys.-chem. Inst. d. Polytechn.) W. A. Roth-Greifswald.

Jean Timmermans, *Untersuchung über die Beziehungen, die zwischen der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer chemischen Struktur bestehen.* Die Unters. erstreckt sich auf die Lagg. einer Anzahl Salze, wie $HgCl_2$, LiCl, NaJ, CdJ_2, $AgNO_3$, $FeCl_3$ etc., in Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, auch Nitrilen aus der aliphatischen und aromatischen Reihe der KW-stoffe. Berücksichtigt werden auch heterocyklische Verbb. und der Einfluß der Anhäufung gleicher und ververschiedener Radikale untersucht etc. Das Resultat läßt sich wie folgt zusammenfassen: a) Die dissociierende Kraft ist nicht eine einfach additive Eigenschaft, sondern unterliegt in hohem Grad dem spezifischen Einfluß der verschiedenen Funktionsgruppen des Moleküls und kann für jede Substanz nur qualitativ, nicht quantitativ aus Analogien vorausbestimmt werden. b) Der Parallelismus zwischen der dissociierenden Kraft und der DE. (Nernst) findet seine Bestätigung, soweit es sich nicht um zu wenig verwandte Körper handelt. Der Associationsfaktor (Dutoit) dagegen hat nur sehr schwache Beziehungen zu der Dissociation und zeigt nur darin Übereinstimmung, daß alle stark polymerisierten Körper auch stark dissociieren. c) Unter mehreren einander nahestehenden Körpern dissociiert der in Lg. beste Elektrolyt am stärksten.

d) Die sich nicht bestätigende Hypothese von Brühl, wonach die dissociierende Kraft herrühren soll von der Ggw. ungesättigter Atome und Radikale, schließt den richtigen Gedanken ein, daß die ungesättigten Verbb. stets aktiver sind als die analogen gesättigten, ohne daß hierbei die dissociierende Kraft sich immer genügend steigert, um glatt ionisierende Lösungsmittel zu liefern. Beispiele: $SbCl > SbCl_5$, $SO_2 > SO_3$, Pyridin > Piperidin, Allylalkohol > Propylalkohol etc. e) Bei der Voraussage der dissociierenden Eigenschaften eines neuen Lösungsmittels vergleicht man es mit ähnlichen Körpern in der Struktur, der chemischen Funktion und dem Grade der Polymerisation. Dabei muß man einen dissociierenden Vergleichskörper nicht unter den Verbb. mit verwickelter KW-stoffkette suchen, sondern bei den ersten Gliedern jeder homologen Reihe. Von diesem Gesichtspunkt aus muß man auch nur einige wohlbestimmte Funktionen untersuchen, wie Alkohole, SS., Ketone,

Aldehyde, primäre Amine, Nitrile, Nitro- und Sulfocyanverbb. etc.; dagegen sind Halogen- und KW-stoffverbb., Äther, tertiäre Amine nur unter ganz besonderen Bedingungen dissociierend. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 96—118. März-April 1906. [1905.] Univ. libre de Bruxelles.) LEIMBACH.

M. A. Hunter, *Der Molekularzustand verflüssigter Gase.* Die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung von Lsgg. (Gesetze von V. BABO, WÜLLNER u. RAOULT) sind für mittlere u. auch höhere Temperaturen (Amalgame) gut bestätigt worden. Es blieb noch übrig, ihre Prüfung für tiefe Temperaturen durchzuführen. Dies kann auf 2 Wegen geschehen, nämlich 1. durch Best. der Dampfdruckerniedrigung und 2. durch die Best. der Siedepunktserhöhung. Nach zahlreichen vergeblichen Verss., die Dampfdruckerniedrigung, die verflüssigte Gase durch Auflösung anderer Stoffe in ihnen erleiden, exakt zu bestimmen, bedient sich Vf. der Siedepunktsmethode mittels eines Platinwiderstandsthermometers, das bei 0°, +100° und −190,4° geeicht wurde; bei späteren Verss. wurde ein Thermoelement (Eisen-Konstantan) benutzt, besonders wenn das zur Verfügung stehende Volumen der Lsg. sehr klein war. In das gut evakuierte Siedegefäß wurde das zu untersuchende Gasgemisch eingeführt u. durch ein Außenbad von fl. Luft kondensiert. Während diese verdampft, steigt kontinuierlich die Temperatur und der Druck im Innern. Beide wurden gleichzeitig abgelesen. Zunächst diente als Lösungsmittel *Sauerstoff* und als gelöste Stoffe *Äthan* und *Äthylen*. Ersteres ist sehr leicht, letzteres nur teilweise in fl. O l.; Acetylen, Stickoxydul, Schwefeldioxyd, Stickstoffdi- und trioxyd sind unl. Äthan erniedrigt den Kp. in normaler Weise, proportional seiner Konzentration (1° zu 10,6%). Äthylen, das nur bis zu 1,9% l. ist, erhöht ihn etwa 3 mal soviel, als sich theoretisch berechnen läßt. Das besagt, daß entweder die Äthylenmolekel in 3 Teile dissociiert, oder daß 3 O-Molekeln zu einer einzigen associiert sind; natürlich ist der letzteren Schlußweise der Vorzug zu geben, doch muß auch sie mit Vorsicht aufgenommen werden. Die entgegengesetzten Resultate wurden mit Lsgg. von Äthan und Äthylen in *Methan* als Lösungsmittel erhalten. Hier verhielt sich Äthylen normal, während die durch Äthan verursachte Erhöhung des Kp. die Association des Lösungsmittels wahrscheinlich machte. Die Löslichkeit des Äthans in Methan beträgt mindestens 10%, die anderen oben erwähnten Gase, ferner Schwefel- und Phosphorwasserstoff, sind auch in Methan unl.

In einem Anhang werden die Dampfdruckkurven von festem u. fl. *Methan*, von fl. *Äthylen*, *Stickoxydul* und *Acetylen* bestimmt. Es ergab sich für den Kp_{760}. für CH_4 110,2° (abs.), für C_2H_4 170,7°, für N_2O 186,0°, für C_2H_2 199,0°, ferner der F. von Methan zu 90,5—91,2°, von N_2O zu 183,9° (660 mm Druck).

Lsgg. von *Ozon* in fl. O besitzen einen konstanten minimalen Kp. bei einem Gehalt von 4—5% O_3 bei etwa 89,7° abs., daher konnte das Mol.-Gew. des O_3 in Lsgg. von O auf diesem Wege nicht bestimmt werden. Lsgg. von O_3 in fl. N konnten nicht hergestellt werden, weil das Ozon bei seiner Trennung von nicht ozonisiertem Sauerstoff stets heftig explodierte. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 330—60. Mai. Univ.-College, London.) SACKUR.

Gertrud Woker, *Über die Theorie der Fluorescens.* Es ist bekannt, daß Fluoreszenzfähigkeit u. Farbe oft miteinander verknüpft sind. Dieser Zusammenhang wird durch die Beobachtung der Verfasserin gestützt, daß fluoreszierende Lsgg. ihr Fluoreszenzvermögen einbüßen, wenn ihnen ein Farbstoff zugesetzt wird, so z. B. Chininsulfatlsg. beim Zusatz von Pikrinsäure und Petroleum beim Zusatz von Methylorange u. s. f. Zur Aufklärung dieses Zusammenhanges wird das große vorhandene Tatsachenmaterial zusammengestellt und zu folgenden Schlüssen verwandt: die Fluoreszenz eines Stoffes kann durch eine komplementäre Färbung vermindert

oder zerstört werden. Die sichtbare Fluoreszenz wird durch die Einführung chromophorer Gruppen vermindert, besonders weil hierdurch die Absorptionsbänder nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden, u. dadurch die Möglichkeit der Fluoreszenz vermindert wurde. Salzbildende Gruppen wirken ebenfalls gewöhnlich vermindernd, und zwar um so mehr, je näher sich die salzbildende und die chromophore Gruppe stehen. Die latente Fluoreszenz, die alle Benzolderivate besitzen, kann durch dieselben Mittel sichtbar gemacht werden, die die sichtbare Fluoreszenz vermindern, nämlich durch die Einführung chromophorer u. salzbildender Gruppen. Am wirksamsten in dieser Richtung ist die Einführung zweier Phenolkerne in Orthostellung. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 370—91. Mai. Bern.) SACKUR.

F. Kurlbaum und **Günther Schulze**, *Temperatur nichtleuchtender, mit Metallsalzen gefärbter Flammen.* Ein schwarzer Körper hinter einer geringen Anzahl dünner, gleichtemperierter, leuchtender Schichten strahlt ebenso, als wenn die Schichten nicht da wären. Die Vff. messen die Temperatur einer durch Salze leuchtend gemachten Spiritus-, Bunsen- und Wasserstoffflamme, indem sie den Strom und damit die Temperatur eines NERNSTschen Stiftes so abgleichen, daſs sein Leuchten durch die vorgestellte Flamme nicht modifiziert wird. Gemessen wird die Temperatur in der Mitte zwischen Saum und Kegel. Beim Einführen von Na-Salzen ist der Säurerest von Einfluſs. Verschiedene Salze ergeben für dieselbe Flamme verschiedene Temperaturen [Spiritusflamme: 1409° (Na_2CO_3) —1476° (TlCl); Bunsenflamme: 1660° (Na_2CO_3) bis 1812° (RbCl); Wasserstoffflamme: 1844° (LiCl) —1954° (KCl blaue Linie)]. Beim Fortschreiten von längeren zu kürzeren Wellenlängen steigt die Temperatur: Die mit der Linie eines bestimmten Salzes gemessenen Temperatur steigt beim Zusatz eines zweiten Salzes, und zwar um so mehr, je gröſser die Differenz der betreffenden Wellenlängen ist. Ähnliches wird für zwei Linien ein und desselben Salzes gelten. Absolut genommen, wird die Temperatur der Flamme durch die Einführung der Salze erniedrigt. Die Salze, welche die Temperatur relativ am meisten steigern, sind am stärksten ionisiert. (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 239—47. 30/6. [15/6.*] Charlottenburg. Physikalische Techn. Reichsanstalt.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

F. G. Cottrell, *Über Luftverflüssiger.* Vf. sucht die Frage zu lösen, welchen Einfluſs eine Kühlung der Gase vor ihrem Austritt aus dem Expansionsventil auf die Ausbeute an fl. Luft ausübt. Zur experimentellen Entscheidung wurde der HAMPSONsche Luftverflüssiger derart modifiziert, daſs die Luft schon vor ihrer Expansion durch die gebildete fl. Luft gekühlt werden konnte. Der Ertrag war in beiden Fällen angenähert der gleiche, ein merklicher Einfluſs der Vorkühlung daher nicht zu konstatieren. Der in dem veränderten App. sich abspielende Prozeſs wird thermodynamisch diskutiert, doch läſst sich bis jetzt auch theoretisch noch nicht entscheiden, ob er Vorteile vor dem bisher üblichen bringen könnte. Weitere Versuche zur Erhöhung des Nutzeffektes von Luftverflüssigern sind im Gange. (The Journ. of Physical. Chem. **10**. 264—74. April. 1906. [6/11. 1905.] Univ. of California. Dept. of Chemistry. Berkeley.) SACKUR.

W. P. Bradley u. **G. P. O. Fenwick**, *Vorkühlung bei der Verflüssigung von Luft.* Nach der Formel von SCHRÖTTER ist bei der adiabatischen Expansion infolge des JOULE-THOMSONschen Effektes die Temperaturabnahme $D = \frac{P_2 - P_1}{4}$

$\left(\frac{289}{T}\right)^2$, wenn T die Temperatur des Expansionsventils und P_1 u. P_2 die Drucke bedeuten. Es folgt, daſs Vorkühlung der Luft vor der Expansion eine Steigerung der Ausbeute bedingen muſs. Diese Vorkühlung kann auf zwei Wegen erzielt werden: 1. durch Abkühlung des Gases vor seinem Eintritt in den App., 2. durch Abkühlung im Innern des App. vor der Expansion durch Bespülung mit der gebildeten fl. Luft. Es ergab sich, daſs eine äuſsere Abkühlung von 30 auf 2° eine Steigerung der Ausbeute von 1,94 l auf 2,80 l hervorrief, während sich nach der SCHRÖTTERschen Formel nur eine halb so starke Steigerung berechnen läſst. (Wie diese Berechnung auszuführen ist, ist in der Abhandlung nicht angegeben.) Daraus wird der Schluſs gezogen, daſs möglicherweise der JOULE-THOMSONsche Effekt nicht allein für den Betrag der Verflüssigung maſsgebend ist. Eine innere Vorkühlung erwies sich, wie auch COTTRELL gefunden hat (cf. vorsteh. Ref.) als wirkungslos. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 275—89. April. [2/1.] WESLEYAN Univ. Middletown. Conn.) SACKUR.

John Kenneth Harold Inglis u. **Joseph Edward Coates**, *Die Dichten von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff und ihrer Mischungen.* Es wurden die DD. von fl. O und N und ihrer Mischungen bei Temperaturen zwischen 74,70 u. 79,07° absolut bestimmt. Es zeigte sich, daſs beim Vermischen der reinen Fll. eine leichte Kontraktion eintritt, die bei höheren Temperaturen gröſser wird. Man kann die nunmehr festgelegten Werte für die D. der Mischungen benutzen, um die Partialdrucke der beiden Gase über den Mischungen in ihrem Verhältnis zur Konzentration in der Fl. zu bestimmen (Philos. Mag. [6] **11**. 640; C. **1906**. I. 1815). Wie schon früher mitgeteilt, gehorcht N in O gelöst dem HENRYschen Gesetzt, O in N gelöst, jedoch nicht. O scheint vielmehr in diesen Lagg. zu etwa 9% associiert zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 146. 30/5. [17/5.*].) SACKUR.

Paul Tänzler, *Über die Koeffizienten der inneren Reibung für Gemische zwischen Argon und Helium.* Die Reibung binärer, einatomiger Gemenge ist von Interesse zur Prüfung der von PULUJ, SUTHERLAND und THIESEN vorgeschlagenen Formeln. Vf. arbeitet nach der Transpirationsmethode bei Zimmertemperatur, 100 und 183°. Die Zus. der Gase wird aus ihrer D. berechnet. Die höherprozentigen He-Gemenge werden aus den schwächeren durch Absorption des Argons mittels Kohle bei tiefer Temperatur dargestellt. Für reines Argon findet Verfasser $\eta_{19,0}$ zu 2200×10^{-7}, $\eta_{99,6} = 2746 \times 10^{-7}$, $\eta_{183,0} = 3231 \times 10^{-7}$, für reines Helium $\eta_{15,3} = 1969 \times 10^{-7}$, $\eta_{99,6} = 2348 \times 10^{-7}$, $\eta_{184,6} = 2699 \times 10^{-7}$. Durch Zusatz von He wird der Reibungskoeffizient des Argons vergröſsert (Maximum bei ca. 40% He). Die SUTHERLANDsche Formel gibt die Temperaturabhängigkeit der Reibungskoeffizienten der Gemische gut wieder. Die THIESENsche Theorie über die Reibung von Gasgemischen wird bestätigt, während die Formel von PULUJ nur eine angenäherte Berechnung erlaubt. (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 222—35. 30/6. [Mai]. Halle a. S. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Thiesen, *Über die Reibung von Gasgemischen.* Vf. bemerkt zu der vorstehend referierten Arbeit, daſs das Gesetz des Vfs. und das von SUTHERLAND formell unvereinbar sind. Vf. zeigt, daſs man nach seiner Theorie die Reibungskoeffizienten aller Gemenge zweier Gase bei allen Temperaturen mit Hilfe von acht Konstanten darstellen kann. Man wird aber die Zahl der Konstanten noch herabsetzen können. (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 236—38. 30/6. [15/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giesel, *Über das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid.* Vf. hat (Ber.

Dtsch. chem. Ges. **38**. 2299; C. **1905**. II. 448) eine einfache Methode zum Nachweis des aus Ra-Emanation gebildeten He gegeben. In den Röhren hat sich inzwischen so viel He entwickelt, daſs der Luftdruck dem in einer GEISSLERschen Röhre herrschenden nahekommt, und das He-Spektrum ganz deutlich sichtbar ist. Vf. bildet zwei in ca. 30 Minuten Expositionsdauer erhaltene Spektrophotogramme neben den Spektren von käuflichen H_2- und He-Röhren ab. Der Wasserstoff stammt von der Zers. der letzten, nicht entfernbaren Reste von W. Nach 40 Minuten Exposition sind 13 He-Linien gut zu identifizieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2244. 7/7. [11/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Ross, *Über die chemische Wirkung des ultravioletten Lichtes.* Vf. beschreibt einige Verss. zur quantitativen Messung chemischer Lichtwirkungen. Da bei den meisten chemischen Umwandlungen die stärkste Wirkung durch das ultraviolette Licht hervorgebracht wird, wurde eine an ultravioletten Licht reiche und konstante Lichtquelle auf folgende Weise hergestellt: Zwischen Aluminiumspitzen, die in den sekundären Stromkreis einer groſsen, als Transformator dienenden Induktionsspule eingeschaltet waren, wurde ein Lichtbogen erzeugt. In den sekundären Kreis war auch parallel eine groſse Leydener Flasche eingeschaltet. Durch den primären Kreis wurde ein Wechselstrom von 110 Volt und 3,4 Amp. geleitet.

Zuerst wurde die Zers. von Jodiden verschiedener Metalle in Lsg. untersucht. Die bei 10 Minuten langer Expositionsdauer in Freiheit gesetzte Menge Jod wurde mit $^1/_{1000}$-n. Natriumthiosulfatlsg. titriert, und zwar in der Weise, daſs Thiosulfatlsg. im Überschuſs zugesetzt und mit $^1/_{1000}$-n. Jodlsg. zurücktitriert wurde. Auch das reinste, zu Leitfähigkeitsbestst. benutzte W. entfärbt eine merkbare Menge Jod, die bei den Verss. berücksichtigt werden muſs. Die Aluminiumspitzen waren 7 cm lang bei 8 qmm Querschnitt. Der gröſsere Teil ihrer Länge (bis auf 3 mm) ruhte auf Eisenplatten, um die durch den Lichtbogen erzeugte Wärme schnell wegzuführen. Auf die Polenden wurden kleine Schalen mit geeigneten Mengen Eis gestellt. Auf diese Weise konnte die Temperatur von 3 ccm einer Lsg., die in einer Schale unmittelbar unter den Lichtbogen gestellt wurde, während einer Expositionsdauer von 10 Minuten innerhalb eines Grades konstant erhalten werden. Bei den ersten Verss. wurde KJ-Lsg. in offenen Schalen der Lichtwirkung ausgesetzt. Es zeigte sich, daſs dann der gröſste Teil der Zers. nicht durch die Lichtwirkung, sondern durch Ozon u. die Oxyde des N, die bei Durchgang des Funkens durch die Luft entstehen, hervorgerufen wird. Um die Wirkung des ultravioletten Lichtes allein zu bestimmen, wurde deshalb bei den späteren Verss. die Lsg. in kleinen, mit Quarzdeckeln gasdicht verschlossenen Schalen der Lichtwirkung ausgesetzt. Wird von der so erhaltenen Wirkung die Wirkung in Abzug gebracht, die ausgeübt wird, wenn zwischen Schale und Lichtquelle eine dicke Glasplatte eingeschaltet ist, so erhält man die auf das ultraviolette Licht allein zurückzuführende Wirkung. Es zeigte sich, daſs bei Einschaltung einer Glasplatte die aus KJ-Lsg. in Freiheit gesetzte Menge Jod nur sehr gering ist. Sie entsprach bei 10 Minuten langer Expositionsdauer von 3 ccm 2-n. KJ-Lsg. nur 0,15 ccm $^1/_{1000}$-n. Jodlsg. und konnte bei $^1/_{10}$-n. KJ-Lsg. nicht mehr nachgewiesen werden. Die aus 3 ccm KJ-Lsg. bei 10 Minuten langer Expositionsdauer in Freiheit gesetzte Menge Jod betrug, ausgedrückt in Kubikcentimetern $^1/_{1000}$-n. Lsg. bei 2-n. KJ-Lsg. 3,35, bei 0,5-n. KJ-Lsg. 2,68, bei 0,1-n. KJ-Lsg. 1,85, bei 0,01-n. KJ-Lsg. 1,00. Die gleichen Resultate wurden bei Lsgg. von NaJ, LiJ, BaJ_2, CaJ_2 u. ZnJ_2 erhalten. Die Beobachtungen wurden bei 18° gemacht. Änderungen der Temperatur auf 15 und auf 30° beeinfluſsten die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht in merkbarer Weise.

Reduktion von Ferrisalzen. Lsgg. des Sulfats, Nitrats und Chlorids

wurden mit $SnCl_2$ reduziert und dann mit $KMnO_4$ bei Ggw. von $MnSO_4$ u. Phosphorsäure titriert. Das Lichtabsorptionsvermögen der verschiedenen Ferrisalze ist verschieden, sie werden deshalb auch durch gleich intensives Licht in verschiedenem Grade reduziert. Die Wirkung des Lichtes auf Ferrisalze wird durch die Ggw. organischer Verbb., wie Rohrzucker stark erhöht. Die Verss. wurden deshalb immer mit Lsgg. ausgeführt, denen eine bestimmte Menge Zucker zugesetzt worden war, und zwar 10 g auf 50 ccm Lsg. Die Menge des reduzierten Salzes wurde durch Titration mit $^3/_{400}$-n. $KMnO_4$-Lsg. ermittelt. Bei 10 Minuten langer Expositionsdauer von 3 ccm Lsg. wurden die folgenden Resultate erhalten:

Gramm-Äquivalente Salz pro Liter	Gebildetes Ferrosalz in ccm $^3/_{400}$-n. $KMnO_4$		
	$FeCl_2$	$FeSO_4$	$Fe(NO_3)_2$
0,20	2,50	2,45	0,55
0,10	2,25	1,70	0,50
0,05	1,93	1,05	0,48
0,02	1,27	0,50	—
0,01	0,85	0,40	—
0,005	0,70	—	—
0,002	0,60	—	—

Die Menge des zugefügten Zuckers hat einen beträchtlichen Einfluſs auf den Umfang der Reduktion. Die Menge des reduzierten Ferrisalzes ist ungefähr proportional der Expositionsdauer. Temperaturschwankungen haben einen geringen Einfluſs auf die Reduktiongeschwindigkeit.

Reduktion von Chloraten u. Bromaten. Während Lsgg. von Chloraten und Bromaten im Sonnenlicht ziemlich beständig sind, werden sie in beträchtlichem Umfange durch den durch Glas absorbierbaren Teil des ultravioletten Spektrums beeinfluſst. Der Umfang der Reduktion wurde durch Titration der gebildeten Menge Chlorid oder Bromid mit $^1/_{200}$-n. $AgNO_3$-Lsg. bestimmt. Es wurde gefunden, daſs Lsgg. aller Chlorate derselben Konzentration gleich schnell reduziert werden. Dasselbe gilt für die Bromate, doch ist die Reduktionsgeschwindigkeit bei Chloraten und Bromaten verschieden. Im Gegensatz zu den Jodiden und Ferrisalzen beeinfluſst eine Variation der Konzentration zwischen $^1/_2$- u. $^1/_{50}$-n. den Umfang der Reduktion nicht in merkbarer Weise. Die aus 3 ccm der Lsg. bei 10 Min. langer Expositionsdauer gebildete Menge Chlorid entsprach in allen Fällen 0,80 ccm $^1/_{200}$-n. $AgNO_3$-Lsg., während bei den Bromaten nur eine 0,25 ccm $^1/_{200}$-n. $AgNO_3$-Lsg. entsprechende Menge Bromid gebildet wurde. Die reduzierte Menge Chlorat u. Bromat ist genau proportional der Expositionsdauer. Die Ggw. von Zucker beschleunigt die Reduktion, mehr bei den Bromaten, als bei den Chloraten, aber in geringerem Grade, als bei den Ferrisalzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 786—93. Juni. Baltimore. Md. JOHN HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

F. H. Alcock, *Kaustische Soda.* Wie vor 20 Jahren DUNSTAN auf die Ggw. von Nitrit in KOH, STEVENSON auf die in NaOH hinwies, so lenkt jetzt der Vf. von neuem die Aufmerksamkeit auf das *Vorkommen von Nitrit* in NaOH, da er in 2 deutschen Präparaten, die als „reinstes, durch A. gereinigtes NaOH" bezeichnet waren, Nitrit deutlich nachweisen konnte. Angeblich wird letzteres zugesetzt, um die Farbe zu verbessern und Verunreinigungen zu oxydieren. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 705. 16/6.) HAHN.

Carl Bozenhardt, *Nitrithaltiges Ätzalkali und Arsenwasserstoff.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Beim Durchleiten von AsH_3 durch eine mit Kal. caustic.

alcohol. depur. gefüllte Röhre erhielt Vf. trotz der Ggw. einer erheblichen Menge As im MARSHschen App. keinen Arsenspiegel, sondern das Kali überzog sich mit einer grauen Kruste. Die Ursache war, daſs das Kali mit Nitrit verunreinigt war, welches den AsH_3 zu As oxydierte. Diese Tatsache dürfte bei forensischen Unterss., wo es sich doch meist um ganz geringe Mengen As handelt, von wesentlicher Bedeutung sein. (Apoth.-Ztg. **21**. 580. 14/7. Tübingen.) HAHN.

Herm. Thiele und **Rob. Calberla**, *Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzgemischen bei Temperaturen, die den Siedepunkt der gesättigten Lösung wesentlich überschreiten.* Es lag die Aufgabe vor, solche Bestst. für *Gemische von Natronsalpeter und NaCl* auszuführen. Dazu wurde ein beiderseits geschlossenes Glasrohr verwendet, das in der Mitte durch ein Filter in 2 Teile getrennt war. Eine seitliche Verb. beider Teile des Rohres ermöglicht die Luftzirkulation und damit die Filtration. Lsg. und Bodenkörper befanden sich zunächst in dem einen Teil. Das Glasrohr wurde in einem eisernen Rohr, das mit einem Dampfkessel in Verb. stand, durch hochgespannten Dampf gleichmäſsig erhitzt und durch einen Elektromotor bewegt, um das Lösungsgleichgewicht zu erreichen. Sodann wurde das Glasrohr aufgerichtet, um die Fl. zu filtrieren, und nach dem Erkalten aufgeschnitten und der Inhalt analysiert. Die Erhitzung mit gespanntem Dampf hat neben der Gleichmäſsigkeit noch den Vorteil, daſs kein erheblicher Druckunterschied zwischen Innen- und Auſsenwand des Versuchsrohrs herrscht, so daſs dünne Glasröhren verwendet werden können. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1263—64. 13/7. [April.] Dresden. Chem. Lab. Dr. THIELE.) BRILL.

J. D'Ans, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate I. Zwei saure Sulfate des Natriums.* Der Inhalt dieser mit **L. D'Arcy Shepherd** bearbeiteten Abhandlung ist eine ausführlichere Darst. der nach Ber. Dtsch. chem. Ges. S. 92 referierten Abhandlung. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 356—61; 31/5. [23/3.]. Darmstadt. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Guntz u. Henri Bassett junior, *Versuche zur Darstellung basischer Calciumsalze.* Vff. haben trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen basische Calciumsalze durch Erhitzen von Calcium mit $CaCl_2$ im Vakuum, bezw. in einer H-, Methan- oder Argonatmosphäre nicht erhalten können. Ebensowenig gelang die Darst. basischer Verbb. beim Erhitzen von Ca mit CaJ_2, CaF_2 u. CaO in einer Argonatmosphäre. Die nähere Unters. der Reaktionsprodd. ergab, daſs ihre Eigenschaften, welche die B. basischer Salze vortäuschen, auf die Ggw. eines Gemisches äquimolekularer Mengen von CaO u. CaH_2, entstanden durch Einw. von atmosphärischer Feuchtigkeit auf das metallische Ca, zurückgeführt werden müssen. — Bei der Darst. des *Argons* benutzten Vff. direkt metallisches Ca zur Absorption des N an Stelle des von MAQUENNE empfohlenen Gemisches von Mg-Pulver mit Ätzkalk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 404—18. 5—20/5.) DÜSTERBEHN.

F. Osmond und **G. Cartaud**, *Kristallographie des Eisens.* Taucht man ein Stück gut kristallisierten, etwa 1100° heiſsen Manganstahl in k. W., so nimmt derselbe die Struktur des Martensits an, d. h. er erscheint in lauter den Oktaederflächen parallele Fasern zerteilt. Der Martensit entsteht hiernach durch teilweise Umwandlung des γ- in das β-Eisen, seine Struktur ist eine Eigentümlichkeit des γ-Eisens. Wenn man nach der Gare das α-Eisen durch genügendes Abschrecken hindert, gleichachsige Körner zu bilden, so erscheint es nach der Martensitstruktur des γ-Eisens pseudomorphosiert. Infolge dieses Verf. werden die Körner noch einmal durch eine Unzahl von nach vier Flächen parallelen Lamellen zerteilt, die

Gleitflächen werden geschnitten, und hierdurch wird die Zerbrechlichkeit, die Folge der leichten Gleitbarkeit des α-Eisens, vermieden. So findet der Nutzen des Abschreckens und Garens für die Festigkeit der weichen Stahlsorten seine Erklärung. Vff. weisen noch darauf hin, daſs auch die oktaedrischen Meteoreisen bis zu einem gewissen Grade Martensitstruktur besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 44 bis 46. [2/7.*].) HAZARD.

J. Timmermans, *Das Molekulargewicht des Ferrichlorids in Lösung.* Aus zahlreichen fremden und eigenen Bestst. erkennt Vf., daſs für das gel. Ferrichlorid noch nie das der Formel Fe_2Cl_6 entsprechende Mol.-Gew. bestimmt worden ist. Dafür lassen sich die Gründe angeben: Das Molekül kann in der Tat einfach sein — $FeCl_3$, die elektrolytische Dissociation in Cl und Fe kann hinzukommen, endlich kann das Molekül Fe_2Cl_6 in Fe_2Cl_4 und Cl_2 zerfallen sein. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 16—22. Januar-Februar 1906. [1905.] Univ. libre de Bruxelles.) LEIMBACH.

O. Hahn, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums. II.* (cf. S. 213.) Die erste Mitteilung behandelte die α-Strahlen der induzierten Thoraktivität, die vorliegende den Ionisierungsbereich der α-Strahlen des *Radiothoriums*, des *Thoriums X* und der *Thoriumemanation*. Die Methode war wiederum der von BRAGG u. KLEEMAN benutzten nachgebildet, doch waren folgende Vorsichtsmaſsregeln zu beobachten. Erstens muſste die aktive Schicht äuſserst dünn u. zweitens sehr stark aktiv sein. Um die von der Emanation herrührenden Strömungen auszuschlieſsen, wurden diese mittels eines geeignet angebrachten Trichters ständig nach unten gesaugt, während die Meſskammer sich oberhalb des Präparates befand. Bei sehr kleinen Entfernungen der Meſskurven genügt jedoch dieses Verf. nicht; dann muſste die Strahlenquelle mit einer sehr dünnen Glimmerschicht luftdicht verschlossen werden. Zur Messung des Wirkungsbereiches der α-Strahlen, die von der Emanation ausgesendet werden, wurde unter besonderen Bedingungen der Abstand bestimmt, bis zu welchem die α-Partikeln noch Scintillation auf dem Zinksulfidschirm hervorrufen. Allerdings ist diese Methode nicht sehr exakt, weil die Wirkung der α-Strahlen am Ende ihres Ionisationsbereiches sehr schwach wird. Die folgende Tabelle enthält die Maximalbereiche der α-Partikeln der fünf verschiedenen Thoriumprodukte, die α-Strahlen aussenden:

Produkt:	Maximalbereich in Luft bei Atmosphärendruck:
Thorium	strahlenlos?
Radiothorium	3,9 cm
Thorium *X*	5,7 „
Emanation	5,5 „
Thorium *A*	strahlenlos?
Thorium *B*	5,0 cm
Thorium *C*	8,6 „

Die verschiedenen α-Strahlen unterscheiden sich voneinander wahrscheinlich nur durch ihre verschiedene Anfangsgeschwindigkeit. (Physikalische Ztschr. **7**. 456—62. 1/7. [21/5.]; Philos. Mag. [6] **12**. 82—93. Juli. Montreal. Phys. Inst. d. Mc GILL Univ.) SACKUR.

A. A. Campbell Swinton, *Die Erleichterung der sichtbaren elektrischen Entladung durch Radium.* Der Elektrizitätsdurchgang durch verd. Gase wird erleichtert, wenn die Kathode erhitzt und vor allem, wenn sie mit Oxyden von Alkalimetallen bedeckt wird (WEHNELT, Ann. der Physik [4] **14**. 425; C. **1904**. II. 580)

Dieser Effekt ist nach der allgemeinen Annahme durch die Abgabe negativer Elektronen zu erklären. Da Radium auch in der Kälte negative Elektronen abgibt, so müfste bei Bedeckung der Kathode mit einem Radiumsalz die Erhitzung unnötig sein. Dies bestätigte sich jedoch nicht, sondern eine merkliche Entladung trat erst ein, wenn die Platinkathode, die in eine Lsg. von $RaBr_2$ gebracht und dann getrocknet wurde, zur hellen Rotglut erhitzt wurde. Befand sich das Ra nicht auf der Kathode, sondern auf einem von dieser isolierten Pt-Blech, so war es auf die Entladung völlig einflufslos. Bei sehr hohen Spannungen (800—900 Volt) erleichtert die Ra-Kathode schon in der Kälte den Elektrizitätsdurchgang, und zwar ist die zur Entladung notwendige Minimalspannung etwa 100 Volt niedriger als sonst.

Ferner wurde die Veränderung der Stromstärke untersucht, und zwar zunächst mit einem Spiegelgalvanometer. Ein reiner Wechselstrom würde keinen Ausschlag geben, doch wurde stets ein solcher beobachtet. Bei Anwendung des Ra war er 2—3-mal so grofs; daraus geht hervor, dafs die Ventilwrkg. der Vakuumröhre durch Ra vermehrt wird. Bei Anwendung eines Thermogalvanometers wurde die Stromstärke bei Anwesenheit von Ra auf das $1^1/_2$—2-fache vergröfsert. (Philos. Mag. [6] **12**. 70—73. Juli.) SACKUR.

O. Loew und **K. Asō**, *Einige katalytische Wirkungen von Platinschwarz.* Bei 3-stdg. Erhitzen im Wasserbade von *Maleïnsäure* (2 g) mit W. (40 ccm) und Platinschwarz (40 g), das durch Reduktion des Chlorids mit Formaldehyd in Ggw. von viel Alkali in besonders wirksamer Form gewonnen wird, wurden 10,5% der S. in *Fumarsäure* umgewandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur gingen nach 5 Tagen 6,8% in Fumarsäure über. Verd., freie *Salpetersäure* wurde mit Hilfe von Pt-Schwarz bei Ggw. von Glucose in NH_3 umgewandelt; Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure u. verwandte Verbb. liefsen dagegen nicht die B. von entsprechenden Aminoverbb. erkennen. *Chlorsaures, überchlorsaures* u. *jodsaures Kalium* werden unter Mitwrkg. von Glucose reduziert; überjodsaures Kalium schon durch Glucose allein. Die von WÖHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3475; C. **1903**. II. 1162) bestätigte Beobachtung LOEWs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1443), dafs mit KOH-Lsg. befeuchtetes Pt-Schwarz Spuren von HNO_3 und NH_3 bildet, konnte dahin erweitert werden, dafs durch nur mit wenig W. befeuchtetes Pt-Schwarz nach einigen Monaten nachweisbare Mengen von HNO_3 und *Ammoniak* gebildet werden. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 1—6. April.) MACH.

N. Tarugi, *Über die Bereitung des Hydroxylplatidiaminsulfats.* Dieses Salz ist bisher nur von CLEVE (Sv. Vet. Akad. Handl. **7**. 16), seinem Entdecker, auf umständliche Weise, ausgehend vom Platodiaminnitrat, dargestellt worden. Weit bessere quantitative Ausbeuten liefert die folgende leicht ausführbare Methode: Man versetzt eine wss. $PtCl_4$-Lsg. im Überschufs mit einer konz. stark ammoniakal. Ammoniumpersulfatlsg. Beim vorsichtigen Erhitzen löst sich das zunächst gebildete unl. gelbe Chlorplatinatammoniumsalz; kurz vor dem Sieden entfärbt sich die Lsg., und plötzlich scheidet sich ein reichlicher, weifser, flockiger Nd. ab, der nach dem Waschen und Trocknen der Zus. $(OH)_2Pt(NH_3)_4SO_4$ entsprach. Lichtbeständige M., bei starkem Erhitzen zu einer rotbraunen Fl. schm. M. unter allmählicher Zers. und als Rückstand metallisches Pt lassend. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 364—66. 14/6. [1/8. 1905.] Pisa. Chem. pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über den Pentamethyläthylalkohol* $(H_3C)_2C\cdot C(OH)(CH_3)_2$ *und das Hexamethyläthan* $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)_3$. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 256—61. — C. **1906**. II. 15 u. 101.) BLOCH.

J. Mauthner, *Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. I. Über Anlagerung von Chlorwasserstoff.* (Vgl. MAUTHNER u. SUIDA, Monatshefte f. Chemie **15**. 374; **24**. 664; C. **94**. II. 279; **1903**. II. 1235.) *Cholesterin*, *Cholesterylchlorid* und *Cholesten* addieren HCl an der Doppelbindung und bilden die entsprechenden Cholestankörper: Chlorcholestanol, β-Dichlorcholestan und Chlorcholestan. Das *Chlorcholestanol* spaltet leicht wieder HCl ab zu *Cholesterin* und vielleicht einem *Isomeren* desselben. Das β-Dichlorcholestan ist isomer zum Cholestendichlorid (α-Dichlorcholestan) und entsteht wahrscheinlich durch weitere Einw. von HCl auf Chlorcholestanol, wobei die OH-Gruppe durch Cl ersetzt wird:

$$C_{27}H_{45}OH + HCl = C_{27}H_{44}ClOH + HCl = C_{27}H_{44}Cl_2 + H_2O.$$

Die Linksdrehung, welche Cholesten, Cholesterin u. Cholesterylchlorid zeigen, geht durch Anlagerung von HCl in Rechtsdrehung über.

Experimenteller Teil. *Chlorcholestanol*, *Cholesterinchlorhydrat*, $C_{27}H_{45}OCl$; man löst 20 g entwässertes Cholesterin in 300 ccm Ä., versetzt mit 300 ccm A. und leitet unter Kühlung einen raschen Strom von trockner HCl ein, bis die Gewichtszunahme etwa 200 g beträgt. — Seidenglänzende, biegsame Nadeln (aus Ä. + A. oder Chlf. + PAe.), F. 154—155° unter Gasentw., sll. in Chlf., Ä., Bzl., CS_2, wl. in A.; zers. sich leicht mit heifsen Lösungsmitteln; beim Erhitzen entweicht HCl, und es hinterbleibt vielleicht Cholesterilen (?); spaltet mit kons. H_2SO_4 HCl ab und gibt dann die Cholesterinrkk., verflüssigt sich beim Stehen mit rauch. HNO_3 nicht; spaltet in alkoh. Lsg. mit KOH oder Kaliumacetat HCl ab. — Als zweites Prod. der Einw. von HCl auf Cholesterin bildet sich *β-Dichlorcholestan*, *Cholesterylchloridchlorhydrat*, $C_{27}H_{44}Cl_2$; zu seiner Darst. löst man 5 g Cholesterylchlorid in 100 ccm trocknem Ä., gibt 100 ccm A. zu und leitet HCl ein; flache Nadeln (aus 1 Vol. Bzl. + 9 Vol. A.), F. 117°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. und CS_2, wl. in A.; gibt beim Erhitzen HCl ab, färbt sich bei längerer Berührung mit kons. H_2SO_4 wenig und fluoresziert dann schwach grün; wird von rauch. HNO_3 nicht angegriffen. — *Chlorcholestan*, *Cholestylchlorid*, $C_{27}H_{45}Cl$; aus 3 g Cholesten, gelöst in 50 ccm Chlf. und HCl-Gas; glasglänzende, flache Prismen oder irisierende Blättchen (aus Ä. + A.), sintern bei 80°, sind bei 91° geschmolzen, schmilzt in sd. A. zu einem farblosen Öl, Löslichkeit wie bei β-Dichlorcholestan. (Monatshefte f. Chemie **27**. 305—14. 19/5. [22/3.*].) BLOCH.

Paul Mayer, *Über die Spaltung der lipoiden Substanzen durch Lipase und über die optischen Antipoden des natürlichen Lecithins.* Die Verss. des Vf. zeigen, dafs *Lecithin* (Agfa) durch Lipase (Steapsin GRÜBLER) reichlich gespalten wird. Die Abspaltung der Fettsäuren ist bei 5-stdg. Digestionsdauer geringer als bei längerer Lipasewirkg., eine über 20 Stunden ausgedehnte Spaltung steigert die Fettsäureabscheidung nicht mehr. Die Spaltung tritt auch bei neutraler Rk. ein, ist aber geringer als bei der schwach sauren Rk. des käuflichen Präparates; Zusatz einer kleinen Menge S. beschleunigt die Rk. Durch (Hunde-) Magensaft wurde Lecithin nicht oder nur in ganz geringem Umfange gespalten. — *Jecorin* und *Protagon* werden durch Lipase ebenfalls reichlich gespalten; Zusatz einer kleinen Menge S. beschleunigt auch hier die Rk. Magensaft bewirkt keine Zerlegung. — Racemisches Lecithin.

Gewöhnliches rechtsdrehendes Lecithin wird mit der 10-fachen Menge absol. A. oder Methylalkohol im Schiefsrohr 5—6 Stunden auf 90—100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird bei niederer Temperatur verdampft und der Rückstand in Ä. gel., die äth. Lsg. mit ca. 0,5% Sodalsg. durchgeschüttelt, mit W. gewaschen u. verdampft. Die zurückbleibende dunkelbraune Masse wird im Vakuum getrocknet, in absol. A. gel. mit Knochenkohle entfärbt. Nach Acetonzusatz scheidet sich aus dem eingeengten Filtrat das *inaktive Lecithin* in halb kristallinischer, halb salbenähnlicher Form ab. Löslich in A., Ä., PAe., Chlf., wl. in Aceton. Mit W. bildet es eine opake Lsg. Aus alkoh. Lsg. durch alkoh. Platinchlorid oder Chlorkadmiumlsg. fällbar. Frisch ist die Verb. hellgelb, dunkelt bald nach. Zus. 1,98% N, 4,06% P. — Es liegt der wahre Racemkörper, nicht etwa die Mesoform vor, da bei der Spaltung durch Lipase optische Spaltprodd. entstehen. — l-Lecithin. 15 g inaktives Lecithin werden in 3 l W. gel., mit 100 ccm Steapsin versetzt und 14 Tage im Brutschrank aufbewahrt, dann auf 0° abgekühlt, filtriert, das trübe Filtrat mit Chlf. ausgeschüttelt, die Chloroformauszüge mit eiskaltem Barytwasser durchgeschüttelt, die Chlf.-Lösung von der wss. Schicht (b) getrennt, filtriert u. im Vakuum kons. Die hinterbliebene wachsartige Masse wird in absol. A. gel. u. mit Aceton gefällt. Die Substanz (1,9 g) gleicht dem natürlichen Lecithin, dreht nach links. 0,4802 g Substanz, gel. in 15 ccm A. (95%), im 2 dm-Rohr dreht: —0° 33′; $[\alpha]_D$ = —8,59%. P-Gehalt 3,73%. Zur Darst. der *d-Glycerinphosphorsäure*, eines intermediären Prod. bei der Hydrolyse, wurde die Fl. (b) bei 40° auf 100 ccm eingeengt und mit Barytwasser bis zur alkal. Rk. versetzt, die filtrierte Lsg. mit CO_2 behandelt. Die klare Lsg. wurde in 1 l absol. A. eingetropft, der schleimige Nd. abgesaugt, mit W. aufgenommen u. mit absol. A. gefällt. Die schliefslich gewonnenen weifsen Flocken zeigen $[\alpha]_D$ = —1,04°. Ba-Gehalt 44,28%, P = 9,44%. Demnach verläuft der Zerfall des r-Lecithins durch Lipase in der Weise, dafs die l-Komponente nicht angegriffen wird, die natürliche d-Form in Fettsäuren und d-Glycerinsphosphorsäure zerfällt. (Biochem. Ztschr. **1**. 39—52. 21/6. [28/4.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst.) Rona.

M. Dugnet, *Über die Abweichungen in den Schmelzpunkten einiger neuer Amide, die von aliphatischen Sulfosäuren stammen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 213 bis 228. Juli. [Febr.] Univ. de Liège. Inst. de chimie générale. — C. **1906**. I. 1529.) Leimbach.

Maurice François, *Über die Verbindungen des Quecksilberjodids mit den freien Aminen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 226.) Nachzutragen ist folgendes. Aufser den l. c. beschriebenen Methylaminverbb. sind die Ammoniakverbb. $HgJ_2 \cdot 2NH_3$, $3HgJ_2 \cdot 4NH_3$, die Anilinverb. $HgJ_2 \cdot 2C_6H_7N$ und die Pyridinverb. $HgJ_2 \cdot 2C_5H_5N$ studiert worden. Höchst wahrscheinlich vereinigen sich alle Amine mit ausgeprägt basischem Charakter mit HgJ_2 zu einheitlichen Verbb., und zwar in erster Linie zu solchen aus 2 Mol. Amin u. 1 Mol. HgJ_2. In den Fällen, wo es sich um fl. Amine handelt, ist das Arbeiten in sd. alkoh. Lsg. demjenigen ohne Lösungsmittel vorzuziehen. Bei der Einw. von wss. Aminlsgg. bilden sich die gleichen Verbb., wobei jedoch in der Regel sekundäre Rkk. auftreten. Dagegen entstehen die betreffenden Verbb. stets in Form kristallinischer Ndd., wenn man eine wss. Lsg. des freien Amins auf eine kons., mit HgJ_2 gesättigte KJ-Lsg. einwirken läfst. Diese Verbb. von HgJ_2 mit freien Aminen sind gut kristallisierende, mit Ausnahme der Anilinverb. farblose oder nahezu farblose Körper, die leicht dissociieren. Durch Kali- oder Natronlauge werden die von primären und sekundären Aminen sich ableitenden Verbb. in dem Dimerkurammoniumjodid analoge Ammoniumverbb. verwandelt. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 21—24. 1/7.) Düsterb.

Edward Charles Cyril Baly, Effie Gwendoline Marsden u. Alfred Walter

Stewart, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution.* V. Teil. *Die Isonitrosoverbindungen.* Die Vff. haben früher gezeigt (vgl. S. 38), daſs, wenn zwei Carbonylgruppen in einer Verb. benachbart zueinander stehen, zwischen den Residualaffinitäten der Sauerstoffatome der Prozeſs der „Isorropesis" zustande kommt, und daſs dann in der sichtbaren blauen Gegend des Spektrums ein Absorptionsband entsteht, u. die Verbb. selbst gelb gefärbt sind. Dies Prinzip wurde auf die Chinone, Nitrophenole und Nitroaniline ausgedehnt. Eine ähnliche Bedingung existiert auch bei den Isonitrosoverbb., und vorliegende Arbeit erklärt die gelbe Farbe dieser Verbb. in alkal. Lsg. Die Beobachtungen der Absorptionsspektren in neutraler und alkal. Lsg. ergaben, daſs die freien Verbb. höchstwahrscheinlich die Konstitution I. haben. Bei Ggw. von Alkali wird das mit * bezeichnete Wasserstoffatom durch Na ersetzt und wird labil, so daſs ein tautomerer Prozeſs (II.) einsetzt. Zwischen den Gruppen $>C:O$ und $>C:N-$ findet dann

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} R\cdot C:O \\ | \\ R\cdot CH^{*}\cdot NO \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} R\cdot C:O \\ | \\ R\cdot CNa\cdot NO \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} R\cdot C:O \\ | \\ R\cdot C:NONa \end{matrix}$$

Isorropesis statt. Infolgedessen sind die Verbb. in alkal. Lösung gelb und zeigen ein Absorptionsband in der sichtbaren blauen Spektralregion. Die Isonitrosoverbb. sind also dem Chinonmonoxim völlig analog. Einen ähnlichen Fall repräsentiert der Isonitrosokampfer, der in zwei Modifikationen existiert, der unbeständigen, die in alkal. Lsg. ein Gemisch der Formen III. u. IV. darstellt, und der beständigen, die in alkol. Lsg. ein Gemisch der Formen V. u. VI. darstellt. In freiem Zustande hat beständiger Isonitrosokampfer die Formel VII., der unbeständige die Formel VIII.

III. $C_8H_{14}<\begin{matrix} CO \\ | \\ CNa\cdot NO \end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix} C\cdot ONa \\ \| \\ CNO \end{matrix}$ V. $C_8H_{14}<\begin{matrix} CO \\ | \\ C:NONa \end{matrix}$

VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix} CO \\ | \\ CNa\cdot NO \end{matrix}$ VII. $C_8H_{14}<\begin{matrix} C(OH)\cdot O \\ | \\ C=\!=\!=N \end{matrix}$ VIII. $C_8H_{14}<\begin{matrix} C\cdot O \\ \| \\ C\cdot NOH \end{matrix}$

Der experimentelle Teil gibt die Absorptionsspektren von *Isonitrosoaceton*, *Isonitrosomethylaceton*, *Isonitrosoacetessigester*, *Isonitrosoacetylaceton*, *Isonitrosoessigsäure*, *Isonitrosomalonester*, *Isonitrosokampfer*, *Isonitrosokampfermethyläther*, *Kampfer* und *Kampferoxim* in Diagrammen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 126—31. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 966—82. Juni. London. Univ. College. Spektr. Lab.) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly u. **William Bradshaw Tuck**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution.* VI. Teil. *Die Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde und Ketone.* Die vorliegende spektroskopische Unters. bestätigt, daſs die *Phenylhydrazone* des *Acetaldehyds*, *Propylaldehyds*, *Acetons*, *Diäthylketons* und *Acetophenons* unter der Einw. des Lichtes in Azoverbb. umgelagert werden:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CH_3)_2.$$

Diese Umlagerung wird durch Ggw. von Eg. u. durch Substitution von Brom im Phenylhydrazinkern verzögert. Die *Phenylhydrazone* der drei *Nitrobenzaldehyde* existieren teilweise oder ganz in der chinoiden Form $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C:C_6H_4:N(:O)(OH)$. Auch *p-Nitrophenylhydrazin* und sein Acetonderivat existieren in der chinoiden Form:

$$\begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!N:C_6H_4:N\cdot NH_2 \quad \text{und:} \quad \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!N:C_6H_4:N\cdot N:C(CH_3)_2.$$

Der experimentelle Teil gibt die Absorptionsspektren folgender Verbb. in Dia-

grammen: *Formaldehydphenylhydrazon*, *Azobenzol*, *Bensolazomethan*, *Acetaldehydphenylhydrazon*, *Acetaldehydphenylmethylhydrazon*, *Acetaldehyd-p-bromphenylhydrazin*, *Propylaldehydphenylhydrazon*, *Propylaldehydphenylmethylhydrazon*, *Acetonphenylhydrazon*, *Acetonphenylmethylhydrazon*, *Aceton-p-bromphenylhydrazon*, *Diäthylketonphenylhydrazon*, *Diäthylketonphenylmethylhydrazon*, *Bensaldehydphenylhydrazon*, *Bensaldehydphenylmethylhydrazon*, *Phenylhydrazin*, *Acetophenonphenylhydrazon*, *o-*, *m-* u. *p-Nitrobensaldehydphenylhydrazon*, *Phenylmethylhydrazin*, *p-Nitrophenylhydrazin*, *p-Bromphenylhydrazin* u. *Aceton-p-nitrophenylhydrazon*. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 142—43. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 982—98. Juni. London. Univ.-Coll. Spektr. Lab.) POSNER.

Maurice Delacre, *Untersuchungen über den Begriff der chemischen Individualität mit Rücksicht auf die Konstitution des Pinakolins*. Das Endresultat der vorliegenden Unters. ist bereits C. **1906**. I. 1233 aus einer späteren Arbeit wiedergegeben, so daſs hier in erster Linie nur noch einzelne Versuchsergebnisse Platz finden müssen. *Pinakon*. B. durch vereinigen bei gewöhnlicher Temperatur von 2 l KOH-Lsg. (D. 1,20) in 2 Portionen und 1,5 l 99—100%ig. Aceton im 5 Literkolben mit Rückfluſskühler. Ausbeute 10—15%. Von Bedeutung für die Ausbeute hat es sich erwiesen, das Rohprod. vor der Dest. nur zu dekantieren und das Waschwasser nie sauer werden zu lassen. — *Pinakolin* bildet sich mit 32% Ausbeuten aus Pinakon, wenn man dieses mit 1 : 4 verd. H_2SO_4 behandelt, die entstehende Lsg. vom Ungelösten abgieſst und der Wasserdampfdest. unterwirft. Diese Art der Darst., wie sie der FRIEDELschen nachgebildet ist, scheint zu einem weniger reinen Prod. zu führen, als die Methode von SCHOLL und SCHIBIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1364; C. **95**. II. 85) mit der Vf. 27—30% *Pinakolin*, Kp. 100—115°, erhielt. Unter den Nebenprodd., die sich bei der Darst. des Pinakolins aus Pinakon bilden, hält Vf. die bei ca. 65° sd. Fraktion für *Dipropylen*, die bei ca. 75° sd. für *Tetramethyläthylen*. Das sorgfältig fraktionierte Pinakolin löst sich vollständig u. ohne Färbung in HCl auf, scheidet aber in 24 Stdn. aus seiner Lsg. eine sehr dünne Schicht farblosen, obenauf schwimmenden Öles ab. Die Zus. der höher sd. Fraktionen, die bei der Darst. des Pinakolins erhalten wurden, ist noch unbekannt. Überhaupt muſs die ganze Frage der Umwandlung des Pinakons in das Pinakolin als theoretisch noch ungelöst betrachtet werden.

Das nach SCHOLL und SCHIBIG mit konz. H_2SO_4 dargestellte Pinakolin gibt mit KOH ein bei 200—220° sd. Prod., das Vf. als ein Selbstkondensationsprod. $C_{12}H_{22}O$ (PAWLOW, LIEBIGs Ann. **188**. 140; C. **76**. 770; **77**. 3) auffassen zu dürfen glaubt. 21 g Pinakolin mit 28 g Zinkäthyl vereinigt entwickeln ein Gas, das Br absorbiert und damit zur B. einer wie Bromäthylen riechenden Fl. Anlaſs gibt, u. liefert als Hauptprod. eine bei 203—205° sd. Fl., wahrscheinlich identisch mit dem Selbstkondensationsprod. $C_{12}H_{22}O$ (s. o.). Oxydation des Pinakolins mit Natriumdichromat und H_2SO_4 sowohl als auch mit $KMnO_4$ führt zur B. von *Trimethylessigsäure* mit meist geringer und sehr wechselnder Ausbeute.

Die Prodd. der Einw. von 215 g PCl_5 in der Kälte auf 100 g Pinakolin, das man tropfenweise zugibt, sind das Chlorid von FAVORSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. Ref. 781; C. **87**. 1539) als ein fester Körper, den man an der Luft trocknet, ein fl. Chlorid, $C_6H_{11}Cl$, und ein im Rückstand verbleibendes, festes Chlorid als ein Gemisch mehrerer Verbb. Das Chlorid von FAVORSKI bleibt unangegriffen, wenn man es mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad mit alkoh. KOH erwärmt, und läſst sich auf diese Weise von Nebenprodd. befreien. Erhitzt man es aber mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 150°, so erhält man als einziges Prod. neben verhältnismäſsig geringem Rückstand die Verb. $(CH_3)_2C{\cdot}C : CH$. Eine *gegen 70° sd. Verb.* wurde nur bei Verwendung von rohem Chlorid in nennenswerten Mengen

erhalten. Das oben im Rückstand gebliebene Chlorid setzt sich zusammen aus dem Chlorid von FAVORSKI und einer Fl., die nach Entfernung der ungesättigten Chloride (Kp. 90—100°) schliefslich in ganz geringer Menge ein Prod. liefert, wie es auch bei der Rk. des PCl_5 mit Pinakolin in der Wärme entsteht.

Zwischen den Wrkgg. des PCl_5 in der Kälte und in der Wärme bestehen wesentliche Unterschiede nicht, nur entsteht in letzterem Fall eine kleinere Menge festen Chlorids eine gröfsere Menge ungesättigten, flüssigen Chlorids und ein gröfserer Rückstand. Aus dem Verlauf der Reaktion in der Wärme schliefst Verfasser, dafs die Reaktion in der Kälte durch folgende Gleichung auszudrücken ist: $C_6H_{12}O + PCl_5 = PCl_3O + C_6H_{12}Cl_2$, wozu aber noch nachzuweisen wäre, dafs $C_6H_{12}Cl_2$ in HCl u. $C_6H_{11}Cl$ gespalten wird, wenn man nicht annehmen will, dafs das Chlorid $C_6H_{11}Cl$ pyrogen bei der Dest. entsteht. Für diese letztere Annahme spricht, dafs trotz Verwendung eines starken Überschusses PCl_5 kein Chlorid $C_6H_{11}Cl_3$, entstand, dafs sich bei der Dest. von $C_6H_{11}Cl$ immer HCl entwickelte und dafs sich das Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ gegen Wärme und gegen alkoh. KOH auf dem Wasserbad beständig zeigte. Unterss. über die Umwandlungen von $C_6H_{12}Cl_2$ in $C_6H_{11}Cl$ waren bis jetzt noch erfolglos. Bei der Einw. von KOH auf die Destillationsrückstände der Rk. mit PCl_5 in der Wärme entstand neben hochsd. Prodd. ein von dem direkt gebildeten Chlorid verschiedenes $C_6H_{11}Cl$ und ein festes Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$, vielleicht identisch mit dem Chlorid von FAVORSKI, möglicherweise aber auch von folgender Konstitution: $(CH_3)_2C\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. Als letztes Prod. der Einw. von KOH auf die Rückstände ist noch ein KW-stoff zu nennen, der zwischen 70 und 80° sd. und mit HCl eine gegen 30° sd., sehr chlorhaltige Verb. mit wahrscheinlich 3 C-Atomen liefert. Tetramethyläthylen kann dieser KW-stoff deshalb nicht sein, vielleicht aber Trimethyltrimethylen.

Zum Vergleich des Pinakolins mit dem Pinakon die Bromide heranzuziehen, hat sich nicht bewährt. — *Pinakolinbromid.* B. beim Übergiefsen von 525 g unter 0° gekühltem PBr_5 mit 115 g Pinakon. Nach eintägigem Stehenlassen erwärmt man anfangs vorsichtig 4 Stdn. auf dem Wasserbad und gieſst das kalt gewordene Gemisch auf Eis. Ausbeute 100 g festes, 56 g fl. Bromid. Das *feste Bromid* liefert mit gleichen Mengen festem KOH im Rohr einen Tag auf 150° und 5 Stdn. auf 200° erhitzt Pinakolin u. manchmal allerdings in sehr geringer Menge den KW-stoff $(CH_3)_3C\cdot C{\equiv}CH$. Das *fl. Bromid*, nach Analogie mit dem Chlorid = $(CH_3)_3\cdot C\cdot CBr : CH_2$, wird leicht zu Pinakolin hydrolysiert. — *Pinakonbromid*, nach THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 454; C. **94**. I. 581), führt bei der Behandlung mit KOH ebenfalls zu Pinakolin, liefert daneben aber einen KW-stoff, der, obwohl höher als 70° sd., *Dipropenyl* zu sein scheint. Bei der Einw. von PCl_5 auf Tetramethyläthylen sowohl als auch auf die C-Verb. von COUTURIER (Ann. Chim. Phys. [6] **26**. 433; C. **1905**. I. 1133) entwickelt sich HCl. Wird das Rohprod. der Rk. von PCl_5 mit 600 g *Tetramethyläthylen* destilliert und der Einw. von KOH ausgesetzt, so erhält man 90—100 g über 160—300° sd. Prod., behandelt man es, ohne zu destillieren, mit KOH, so entsteht nur eine verschwindende Menge über 160° sd. Prod., deren Kp. nicht über 205° steigt. Vielleicht sind diese hochsd. Prodd. identisch mit den gegen 270° sd. Prodd. der Einw. von PCl_5 auf Pinakolin. Als eine der wichtigsten Erscheinungen ist die B. einer *nicht chlorierten*, nach Orangen riechenden *Verb., Kp. 140°*, aus dem Chlorierungsprod. des Tetramethyläthylens bei der Einw. von alkoh. KOH zu bezeichnen. Bemerkenswert ist auch die gleichzeitig zu beobachtende Rückbildung des *Tetramethyläthylens* unter diesen Bedingungen.

Die Fl., Kp. 90—105°, die bei der Rk. von PCl_5 auf Pinakolin entsteht, enthält aufser dem Chlorid von FAVORSKI u. seinen Verunreinigungen ausschliefslich eine *gegen 97° sd. Verb.* von sehr grofser Beständigkeit mit 29,13% Cl und der wahrscheinlichen Konstitution: $(CH_3)_2\cdot C\cdot CCl : CH_2$. Na wirkt auf dieses unge-

sättigte Chlorid reinigend ein. Die Behandlung des Prod. der Na-Rk. mit W. muſs man aber vermeiden. Es entsteht neben Na-Verbb. ein *KW-stoff* C_6H_{10}, der mit HBr eine kristallisierende *Verb.* $C_6H_{12}Br_2$ liefert, u. ein *KW-stoff* C_6H_{12} für deren B. Vf. folgende Rkk. annimmt:

$$C_6H_{11}Cl - HCl = C_6H_{10}; \quad HCl + Na = NaCl + H; \quad C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12}.$$

W. wirkt auf das ungesättigte Chlorid nur schwach ein, die Wrkg. von HCl äuſsert sich nur in einer schwachen Bindung ihrer Elemente an das ungesättigte Chlorid, zweitägiges Erhitzen von 30 g $C_6H_{11}Cl$ mit 50 g PCl_5 führt zur B. eines festen *Trichlorids* $C_6H_{11}Cl_3$, Kp. 190—195°, mit KOH entsteht aus dem Chlorid $C_6H_{11}Cl$ nur ein Acetylenkohlenwasserstoff, derselbe wie aus dem Chlorid von FAVORSKI.

Pseudobutyläthylen, Kp. 42°, bildet sich bei der Einw. von 6 Tln. Na auf 10 Tle. seines Chlorderivats, $(CH_3)_2C \cdot CCl : CH_2$, in Ggw. von W., wird aber leicht von dem sich gleichzeitig entwickelnden Wasserstoff weggeführt, wenn man das Gas nicht stark abkühlt. Mit KOH 2 Tage auf 180° erhitzt, liefert das Rohprod. nach der Wasserdampfdest. ein von 40—44° sd. Prod. Br werden 84 g durch 44 g Pseudobutyläthylen absorbiert unter B. eines farblosen, bei *200—205° sd. Bromids*, das mit KOH bei 200° in der Hauptsache einen *unter 40° sd. Acetylenkohlenwasserstoff* liefert. Mit 150 g PCl_5 auf dem Wasserbad werden aus 57 g KW-stoff 16 g unter 50° sd. Fraktion erhalten, vielleicht unverändertes Pseudobutyläthylen, und 34 g einer von 165—170° sd. *Fraktion mit 47,12% Cl*, aus der man neben viel Rückstand bei der Behandlung mit alkoh. KOH in erster Reihe eine *Fl.*, *Kp. 95—110°*, mit 28,6% Cl erhält. HJ, in das gut gekühlte Pseudobutyläthylen eingeleitet, führt zur B. von *Tetramethyläthylen* und einer von Alkali nicht angegriffenen *jodierten Verb.*, *Kp. 148—151°*, HBr liefert eine farblose, ohne Zers. oder Entw. von HBr sd. Fl., von einem eigentümlichen, aromatischen Geruch, die auch in Salz-Eis-Kältemischung nicht fest wird. Sie verhält sich wie ein *Gemisch aus sekundärem und tertiärem Bromid.* HCl scheint das Pseudobutyläthylen vollständig zu absorbieren unter B. eines *Chlorids* $C_6H_{13}Cl$, Kp. 111,5—112,1°, F. —10,4°, dessen Konstitution sich aus späteren Unterss. ergibt: $(CH_3)_2CCl \cdot CH(CH_3)_2$. Wenn bei einem Vers. mit HCl ein unter HCl-Entw. destillierendes Chlorid erhalten wurde, so ist das möglicherweise als die in normaler Rk. entstehende unsymm. Verb. $(CH_3)_2C \cdot CHCl \cdot CH_3$ aufzufassen.

Zur Darst. von *Pinakolinalkohol* nach FRIEDEL muſs man von sehr reinem u. gut rektifizierten Pinakolin ausgehen und die Reduktion mit Na nach einmaliger Dest. u. Abtrennung des festen, weiſsen Rückstandes wiederholen. Nach vielmaliger Rektifikation des Prod. wurden als Pinakolinalkohol höchster Reinheit Kristalle vom F. 5,45° erhalten. Das *Bromid des Pinakolinalkohols* gewinnt man durch Einleiten von Br-freiem HBr in den A. bei Wasserbadtemperatur. Dabei ist für Luftabschluſs zu sorgen. Das sich bildende W. entfernt man immer wieder. Zur Reinigung des Prod. destilliert man es im Vakuum und gewinnt neben wenig Vorlauf u. einem schwarzen fl. Rückstand das Bromid als weiſse, feste M., F. ca. +7°. — Das *Chlorid des Pinakolinalkohols* erhält man beim Erhitzen des in der Kälte leicht dargestellten HCl-Äthers im geschlossenen Rohr auf 100°. Man muſs aber das Sättigen mit HCl und das Erhitzen so oft wiederholen, bis eine Probe des Prod. wenigstens ½ Tag bei 100° rauchend bleibt. Kp_{765}. 111,8—112,8°; F. —9,5 bis —5,8°.

Die Entwässerung des Pinakolinalkohols führt zu zwei symmetrischen KW-stoffen, dem *Tetramethyläthylen* u. dem KW-stoff, den COUTURIER (l. c.) schon erhalten, aber fälschlich als unsymm. Verb. $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH : CH_2$ angesehen hat. Die Mengenverhältnisse, in denen diese beiden Stoffe auftreten, sind je nach der

angewandten Methode verschieden. Aus 1260 g Bromid entsteht mit 65 g KOH in 300 ccm W. auf je 165 g in einem halben Tag auf dem Wasserbad 459 g einer Fraktion 70—75° u. 40 g einer Fraktion 130—135°, aus 318 g Chlorid mit 1310 ccm binormaler KOH-Lsg. in 3 Tagen bei 110° 75 g 70—80°, 35 g 80—100° und 58 g 100—114°, aus 73 g Chlorid mit 300 g trocknem KOH in 2 Tagen bei 150° 29 g unter 70°, 17 g 70—80° und 20 g Rückstand. Trocknes K-Acetat liefert mit dem Bromid fast ausschliefslich Tetramethyläthylen. Der Rückstand zeigt sich widerstandsfähiger als das Ausgangsbromid.

Was bis jetzt für Tetramethyläthylen gehalten worden ist, erweist sich als ein Gemisch mit mehr oder weniger C-Verb. von COUTURIER. Dafür spricht der zu hohe Bromgehalt des Bromids und die B. beträchtlicher Mengen festen Bromids, $C_6H_{12}Br_2$, bei der Einw. von HBr. Das Bromhydrin u. das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens erweist sich als identisch mit dem Bromid, bezw. Chlorid des Pinakolinalkohols (s. o.). Dasselbe gilt auch für das Brom- und Chlorhydrin der C-Verb. von COUTURIER, Kp. 60—65°, neben der noch ein zweites bei 70—75° sd. Prod. vorkommt.

Die weiteren vergleichenden Unterss. u. die daraus gezogenen Schlüsse müssen in dem sehr ausführlichen Original nachgelesen werden. (Mémoire presentée à la Classe des sciences de l'Academie royale Belgique, le 2/7. 1904. 296 SS. Bruxelles. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

Maurice Delacre, *Über die Reaktionen des Pinakolins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 343—48. 20/4. — C. **1906**. I. 1233 u. voransteh. Ref.) LEIMBACH.

Maurice Delacre, *Über die Pinakolinalkohole.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 348—50. 20/4. — C. **1906**. I. 1233 u. voransteh. Reff.) LEIMBACH.

Maurice Delacre, *Konstitution des Pinakons und des Pinakolins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 350—55. 20/4. — C. **1906**. I. 1233 u. voransteh. Reff.) LEIMB.

Fréd. Swarts, *Über die Difluorchloressigsäure.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 244—52. Juli. — C. **1906**. I. 1237.) LEIMBACH.

James Colquhoun Irvine, *Spaltung der Milchsäure durch Morphin.* Gärungsmilchsäure läfst sich durch Kristallisation der Morphinsalze in die aktiven Komponenten spalten. Neutralisiert man eine wss. Lsg. der inaktiven S. mit Morphin, so scheidet sich das l-Laktat fast quantitativ aus. Aus dem Morphin-l-laktat wurde Zink-l-laktat und mittels Ag_2O l-Methoxypropionsäuremethylester dargestellt, deren Drehung die Reinheit des Präparates bewies. Die letztgenannte Verb. wurde durch HJ wieder in l-Milchsäure übergeführt, deren Konfiguration also durch die Umsetzungen nicht verändert worden ist. Aus den Mutterlaugen des l-Salzes konnten über 50% reiner d-Säure gewonnen werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 159. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 935—39. Juni. St. Andrews Univ. St. Salvator u. St. Leonard College. Chem. Research Lab.) POSNER.

Richard Meyer und **Paul Bock**, *Zur Kenntnis der Isobernsteinsäure.* Das abweichende Verhalten, welches das o-Phenylisosuccinamid (MEYER, LIEBIGs Ann. **327**. 1; C. **1903**. I. 1334) im Vergleich mit seinen verwandten Verbb. zeigte, glaubten die Vff. auf ungenügende Reinheit des zur Darst. des Amins benutzten Isobernsteinsäureesters zurückführen zu müssen. Von dem Ester, sowie der Isobernsteinsäure selbst sind bisher keine Eigenschaften bekannt, die zur Prüfung dieser Verbb. auf Reinheit geeignet wären. — Da bei der üblichen Darst. des

Esters aus Malonsäureester ein Gemisch von Malonsäureester, Isobernsteinsäureester und Diäthylmalonsäureester zu erwarten ist, das bei den geringen Unterschieden in den KpKp. der Verbb. sich nicht trennen läßt, so haben die Vff. den Ester aus dem α-Brompropionsäureester durch KCN (PUSCH, LIEBIGs Ann. **232**. 188), sowie durch Mg und CO_2 mittels der GRIGNARDschen Rk. (vgl. dazu HOUBEN, KESSELKAUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2521; C. **1902**. II. 434) zu synthetisieren versucht. Da die Verss. in dieser Richtung keinen Erfolg hatten, wurde der aus Malonsäureester dargestellte käufliche Isobernsteinsäureester mit NaOH verseift, das Na-Salz mit konz. HCl zers. und die Lsg. verdampft, wobei sich reichlich Propionsäure bildete. Aus dem Rückstand wurde die *Isobernsteinsäure* durch Ä. extrahiert. — *Benzylester*. Fl. — *p-Nitrobenzylester*, $CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, aus dem Ag-Salz und p-Nitrobenzyljodid; sechsseitige Tafeln aus A. oder Äthylacetat + Bzn., F. 75°; gibt mit alkoh. KOH einen rotbraunen Körper (KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 866; **16**. 941); wird durch 1-stünd. Erhitzen auf 180° unter B. von Propionsäure u. CO_2 verseift. — *Anilid*, $C_2H_4(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, durch 7-stdg. Erhitzen der S. mit Anilin gewonnen; Nadeln aus A. oder Aceton, F. 180—181°.

Das *Isosuccinimid* (FRANCHIMONT, KLOBBIE, Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 238; E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745; H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **27**. 44; C. **1906**. I. 1235) schied sich aus alkoh. NH_3 in rhombischen Kristallen ab. Durch Verseifen des Imids mit wss. NaOH, Neutralisieren der von NH_3 befreiten Lsg. mit HCl, Eindampfen, Eintrocknen des mit konz. HCl befeuchteten Rückstandes über NaOH oder $Ca(OH)_2$ und Extrahieren mit Ä. wurde die reine *Säure*, $C_4H_6O_4$, erhalten; Nadeln aus Äthylacetat + Bzn., beginnt bei 127° zu schm., ist bei 130° vollkommen unter Gasentw. geschmolzen. Die konz. wss. Lsg. bei 15° enthält 50,61—50,87% S; Verbrennungswärme: 365,3 Kal. (vgl. STOHMANN, J. f. pr. Chem. [2] **40**. 207). — $Ag_2C_4H_4O_4$. Nadeln. — $Cd \cdot C_4H_4O_4 + H_2O$. Nadeln. — $Cu(CO_2 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot NH_4)_2 + 4H_2O$. Blaugrüne Kristalle. — Durch Dest. des aus dem Na-Salz und Thionylchlorid (H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **22**. 415; C. **1901**. II. 527) erhaltenen Reaktionsprod. bei 75° und 50 mm Druck wurde in geringer Menge das *Isosuccinylchlorid*, $C_2H_4(COCl)_2$, erhalten und als Amid identifiziert. — Die aus der Isobernsteinsäure und Brom dargestellte *Bromisobernsteinsäure*, $C_4H_5O_4Br$ (BYCK, J. f. pr. Chem. [2] **1**. 19; LASSAR-COHN, LIEBIGs Ann. **251**. 352; TANATAR, LIEBIGs Ann. **273**. 41) wurde aus Ä. + Bzn. in anscheinend regulären Oktaedern abgeschieden und schm. zwischen 165 und 170° unter Gasentw. (LIEBIGs Ann. **347**. 93—105. [7/2.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chem. der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

David Cowan Crichton, *Elektrolyse des dipropylmalonäthylestersauren Kaliums*. Eine konz. wss. Lsg. des *dipropylmalonäthylestersauren* Kaliums liefert bei der Elektrolyse die *Äthylester* von *α-Propyl-β-äthylakrylsäure*, *Dipropylglykolsäure*, *Tetrapropylbernsteinsäure* u. wahrscheinlich *Dipropylessigsäure*. Die Ester wurden durch Wasserdampfdestillation u. fraktionierte Dest. getrennt. *α-Propyl-β-äthylakrylsäureester*, $C_2H_5 \cdot CH{=}C(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5$. Kp. 190—194°. Aus der bei der Verseifung entstehenden öligen S. wurden Salze dargestellt. — $C_{16}H_{26}O_4Ca, H_2O$. Weniger l. in h. als in k. W. — Mg- u. Cd-Salz wl. Ndd. — NH_4-Salz verliert beim Erhitzen der Lsg. NH_3. — Ag-Salz, $C_8H_{13}O_2Ag$. Fedrige Kristalle aus W. Aus der S. entsteht mit Brom die *Säure* $C_8H_{14}O_2Br_2$, deren Na-Salz beim Erwärmen in wss. Lsg. NaBr u. CO_2 abspaltet. Die α-Propyl-β-äthylakrylsäure selbst hat den Kp. 232 bis 233°. — *Dipropylglykolsäureester*, Kp_{40} 160—215°. Die Säure $C_9H_{16}O_3$ kristallisiert aus PAe. F. 77—78°. Sie ist identisch mit der sogenannten *Dipropyloxalsäure* von RAFALSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**. 237). — *Tetrapropylbernsteinsäureester*, $C_{20}H_{38}O_4$. Das hochsiedende Öl, soweit es von KOH nicht verändert wird, liefert

mit bei 0° gesättigter HBr-S. bei 120° *Tetrapropylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{28}O_3$. Nadeln aus verd. A. F. 37,5°, swl. in W., sll. in Bzl., Ä. u. A. Ist sehr beständig. Liefert mit $NaOCH_3$ *Tetrapropylbernsteinmethylestersäure*, $C_{17}H_{32}O_4$. Tafeln aus verd. A., F. 77—78°. Zers. sich bei 80° und sogar bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder in Anhydrid u. Methylalkohol. — *Tetrapropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{30}O_4$, bildet Kristalle aus verd. A. vom F. 137°, unl. in W., sll. in Ä. und A. Geht in alkoh. oder benzolischer u. sogar in wss. Lsg. leicht wieder in das Anhydrid über. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 162. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 929—35. Juni. Dundee. Univ.-College.) POSNER.

Felix Ehrlich, *Über eine Methode zur Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe.* Für die Reindarst. der einen optisch-aktiven Form der Aminosäuren benutzt Vf. folgendes Verf.: 10 g der zu spaltenden Aminosäure werden mit 200 bis 300 g Zucker (gewöhnliche Raffinade des Handels) in 2—3 l Leitungswasser gel. In die Lsg. wird die erforderliche Hefemenge (50—150 g) eingetragen, der Kolben mit einem H_2SO_4-Gärverschluſs versehen, einige Zeit heftig geschüttelt u. dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In fast allen Fällen war die Gärung innerhalb 48—36 Stdn. vollkommen beendet. Von der zum gröſsten Teil abgesetzten Hefe wurde nach beendeter Gärung die überstehende Lsg. abgehebert, diese nach Zusatz von Tonerdebrei oder Kieselgur filtriert und in einer Porzellanschale auf freier Flamme bis zu 100—200 ccm eingedampft, nochmals filtriert u. schlieſslich auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingeengt, wobei die Auskristallisation der betreffenden Aminosäure erfolgte. Die auf Ton getrocknete Aminosäure war nach einmaligem Umkristallisieren vollständig rein und zeigte bei richtiger Versuchsanordnung die richtige Drehung des optischen Antipoden. — Die vollkommen gelungene Spaltung wurde bis jetzt an *r-Alanin*, *r-Leucin*, und *r-α-Aminoisovaleriansäure* ausgeführt. — *L-Alanin.* Aus 10 g r-Alanin wurden in der obigen geschilderten Weise 3,6 g (Ausbeute ca. 65% der Theorie) l-Alanin gewonnen. Eine 8,97%ige wss. Lsg. von Alaninchlorhydrat dreht im 2 dm-Rohr bei Na-Licht: —1,81°. $[\alpha]_D^{20}$ = —9,82°. — *d-Leucin.* Aus 10 g *r*-Leucin wurden 3,8% völlig reines *d*-Leucin erhalten. F. im geschlossenen Rohr 293°. 1 Teil *d*-Leucin löst sich in 48 Teilen W. von 20°. Eine 2,08%ige wss. Lsg. von *d*-Leucin dreht im 2 dm-Rohr im Na-Licht bei 20°: +0,43°. $[\alpha]_D^{20}$ = +10,34°. — Eine 3,66%ige Lsg. des *d*-Leucins in 20% HCl dreht im 2 dm-Rohr im Na-Licht bei 20°: —1,24°. $[\alpha]_D^{20}$ = —15,40°. — *l-α-Aminoisovaleriansäure.* Aus 6 g synthetischer Säure wurden 2 g *l*-Aminoisovaleriansäure erhalten; glänzende Blättchen, F. im geschlossenen Rohr schnell erhitzt 293° unter Schäumen. Löst sich bei 20° in 18,4 Teilen W. — 543%ige wss. Lsg. dreht im Na-Licht bei 18° im 2 dm-Rohr: —0.62°. $[\alpha]_D^{18}$ = —5,71. — 4,56%ige Lsg. in 20% HCl dreht im Na-Licht bei 20° im 2 dm-Rohr: —2,73. $[\alpha]_D^{20}$ = —27,36°. — Bei allen drei untersuchten Aminosäuren wird aufser der natürlich vorkommenden Komponente offenbar stets auch ihr optischer Antipode von der Hefe angegriffen, da immer nur $^1/_3$—$^3/_4$ der theoretisch berechneten Menge der einen optischen Modifikation zu gewinnen war. (Biochem. Ztschr. **1**. 8—31. 21/6. [24/4.] Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) RONA.

H. S. Fry, *Eine neue Synthese von Methylxanthogensäureäthylester.* Nach noch unveröffentlichen Verss. des Vfs. entsteht Magnesiummethylat, wenn Mg auf Methylalkohol bei Ggw. geringer Mengen Jod oder einiger Tropfen einer Nitroverb. einwirkt. Die Rk. kann auch durch gewisse Alkylhaloide u. durch CS_2 eingeleitet werden. Die Rk. zwischen CS_2, Methylalkohol u. Mg verläuft verschiedenartig, je nach der vorhandenen Menge CS_2. Wirkt Mg auf eine verd. methylalkoholische Lsg. von CS_2 ein, so ist das Reaktionsprod. hellgelb gefärbt u. wahrscheinlich infolge

der Ggw. von Magnesiummethylat stark gelatinös. Bei Ggw. von überschüssigem CS_2 dagegen entsteht kein Nd., u. die Lsg. ist tief blutrot gefärbt. Die Einw. verläuft wahrscheinlich entsprechend den Gleichungen:

$$Mg + 2CH_3OH = Mg(OCH_3)_2 + H_2$$
$$CS_2 + mgOCH_3 = CS(OCH_3)Smg \ (mg = {}^1/_2\,Mg).$$

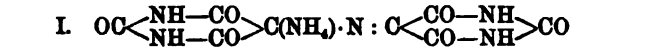
Bei Einw. von C_2H_5Br auf die blutrote, methylxanthogensaures Mg enthaltende Lsg. entsteht *Methylxanthogensäureäthylester*, $CS(OCH_3)(SC_2H_5)$. B. 12 g Mg, 152 g CS_2 u. 500 ccm Methylalkohol werden in einem mit langem Rückflußkühler versehenen 2-Literkolben zusammengebracht. Die Rk. beginnt sofort u. ist nach ca. 10 Minuten so energisch, daß die Fl. lebhaft siedet. Nach weiteren 5 Minuten ist alles Mg verschwunden. Die blutrote Lsg. wird dann ${}^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen u. mit 120 g Äthylbromid versetzt. Nach wenigen Minuten gerät die Fl. wieder ins Sieden, und die blutrote Färbung geht in eine blaßgelbe über. Nach 2-stdg. Kochen wird das Reaktionsgemisch mit 1 l mit H_2SO_4 schwach angesäuertem W. versetzt, das ausgeschiedene dicke gelbe Öl mit Ä. extrahiert u. das äth. Extrakt neutralisiert u. mit W. gewaschen. Der nach dem Verdunsten des Ä. verbleibende Rückstand wird über direkter Flamme destilliert (Kp. 184°). Ausbeute 62,5% der Theorie. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 796—98. Juni. Univ. of Cincinnati.) ALEXANDER.

Glyn William Arnold Foster, *Die Einwirkung des Lichtes auf Kaliumferrocyanid.* Wird eine neutrale oder alkal. Lsg. von Kaliumferrocyanid dem Licht ausgesetzt, so fällt langsam Ferrihydrat; bei Ggw. von Alkalisulfid fällt Ferrosulfid. Wird die Lsg. vor Licht geschützt, so tritt keine Fällung ein; die Rk. ist also lediglich photochemisch. Kaliumferrocyanid ist in Lsg. bei Abwesenheit von Licht in Kaliumionen u. komplexe Ferrocyanionen dissociiert. Unter der Einw. des Lichtes dissociiert dieser Komplex in Fe- und CN-Ionen. Bei Entfernung der Lichtquelle wird das Ferrocyanion regeneriert. Bei Abwesenheit von Licht kann also keine Fe-Fällung stattfinden. Das Verhältnis Fe:(CN) wurde immer unter dem theoretischen Wert 1:6 gefunden, und zwar weil unter dem Einfluß des Lichtes Cyanid zu Cyanat u. Polymeren oxydiert wird. Bei Ggw. von Alkalisulfid wird das Cyanid fast völlig in Sulfocyanverbb. übergeführt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampflampe aus Quarz. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 136. 14/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 912—20. Juni. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) POSNER.

K. A. Hofmann und **H. Arnoldi**, *Zerfall von Hydroxylamin in Gegenwart von Ferrocyanwasserstoff; Bildung von kristallisiertem Eisencyanviolett und Nitroprussidsalz.* Im Anschluß an ihre Unterss. über explosive Hg-Salze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1999; C. **1905**. II. 114) haben die Vff. Hydroxylamin auf Cyanide einwirken lassen in der Erwartung, auf diesem Wege zur Knallsäure oder Fulminursäure zu gelangen. Hinderlich war hierbei die Zers. des Hydroxylamins unter Selbstreduktion und Selbstoxydation in NH_3, N und Stickoxyde. In einem Falle gab NH_2O die charakteristische Nitroprussidrk. auf HNO_2. Erwärmt man nämlich die wss. Lsg. gleicher Gewichtsmengen von $K_4Fe(CN)_6$ und $NH_2O \cdot HCl$ bis zum Verschwinden der FeO- und Fe_2O_3-Rkk. auf dem Wasserbade, so erhält man NH_4Cl, *Nitroprussidsalz*, N, CN und ein tiefblaues, purpurglänzendes Pulver. Dieses erscheint u. Mk. in lebhaft violettglänzenden Würfeln, die an den Kanten kein Licht durchscheinen lassen und die Zus. $Fe_2C_6N_6 \cdot NH_4$ haben. Durch starke Lauge wird das Salz bei Luftabschluß in $Fe(OH)_3$ und $K_4Fe(CN)_6$ zerlegt. Die Verb. ist als ein *Ferriammoniumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure*, und zwar nach seiner Unlöslichkeit in W., verd. SS., $C_2H_4O_4$, Eg. und Seignettesalz, sowie nach seiner Beständigkeit gegen

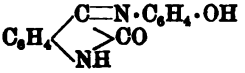
wss. NH_3 und gegen H_2S als ein Analogon des WILLIAMSONschen Violetts (HOFMANN, RESENSCHECK, LIEBIGs Ann. **342**. 364; C. **1905**. II. 1783) aufzufassen. Seine Konstitution ist demnach $NH_4[Fe(CN)_6] : Fe_3^{III} : [Fe(CN)_6]NH_4$. Das Salz wird durch Kochen mit 5%ig. KNO_2-Lsg. nicht verändert und ist gegen $FeCl_3$-Lsg. indifferent. — Die B. des Salzes ist durch eine Oxydationswrkg. des NH_2O auf das $K_4Fe(CN)_6$ oder sein Umsetzungsprod. mit NH_2O zu erklären (vgl. TANATAR, Z. f. physik. Ch. **40**. 475; C. **1902**. I. 1150). Das Salz entsteht auch beim Erwärmen von Ferricyankalium und NH_2O in W. auf dem Wasserbade. — Aus Nitroprussidnatrium und $NH_2O \cdot HCl$ wird bei längerem Kochen der wss. Lsg. ein trübes, blaues Pulver von wesentlich anderen Eigenschaften erhalten. — Aus der quantitativen Ermittlung des Reaktionsverlaufes ergibt sich, daſs bei den obigen Versuchsbedingungen keine Rk. zwischen HCN und NH_2O erfolgt, sondern das letztere N, NH_3 und als Prod. der HNO_2 das Nitroprussidsalz liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2204—8. 7/7. [14/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

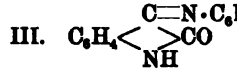
Richard Möhlau und **Hans Litter**, *Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure.* Die Abhandlung bildet eine Ergänzung zu der (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2686; C. **1904**. II. 829) erschienenen Mitteilung. Es würde gegen die PILOTYsche Murexidformel (I.) sprechen, wenn die Angabe von SLIMMER und

I. 

STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **31**. 661; C. **1904**. II. 316), daſs aus 7-Äthyluramil, Alloxan und Ammoniumcarbonat *äthylpurpursaures Ammonium* entstehe, richtig wäre. Die Nachprüfung seitens der Vff. ergab aber, daſs diese Angabe auf Irrtum beruht; bei der genannten Rk. wird die Äthylgruppe des Äthyluramils als Alkohol abgespalten, und es entsteht *Murexid*.

Die in der früheren Abhandlung ausgesprochene Erwartung, daſs sich aus Triketonen Azomethine von der Farbintensität der Azomethine aus Alloxan würden herstellen lassen, hat sich nicht bestätigt. Aus Triketopentan, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, und p-Aminophenol in alkoh.-wss. Lsg. wurde eine tiefrote Fl. erhalten, doch ließ sich das Azomethin, $(CH_3 \cdot CO)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, nicht in reinem Zustande isolieren. Aus *Isatin* und *p-Aminophenol*, bezw. *p-Aminodimethylanilin* wurde *p-Oxyphenylimesatin* (II.), bezw. *Dimethyl-p-aminophenylimesatin* (III.) erhalten; ersteres

II. 

III. 

ist eine gelbrote, letzteres eine rubinrote, dem Murexid sehr ähnliche Verb.; doch ist der Farbstoffcharakter der von PILOTY aus Alloxan dargestellten Azomethine weit mehr ausgeprägt, und die Vff. nehmen in Übereinstimmung mit PILOTY an, daſs das Alloxan mit seinen in 1,4-Stellung befindlichen beiden Carbonylen einen Charakter besitzt, welcher den daraus erhältlichen, geeignet substituierten Azomethinen die Natur von Chinonimidfarbstoffen verleiht.

Über die Isolierung einer salmiakhaltigen *Purpursäure* durch Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension von fein verteiltem Murexid in Eg. ist bereits in der früheren Mitteilung berichtet worden. Die so erhaltene Purpursäure ist ein rotorangefarbenes Pulver, das sich bei 110° dunkel färbt, wl. in Eg., etwas leichter l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton. Beim Übergieſsen mit W. wird die Purpursäure rasch zers. in Uramil und Alloxan.

Die Alkylaminsalze der Purpursäure entstehen, wenn man Alloxantin, Alloxan und Alkylamincarbonat zusammenbringt, oder auch wenn man Alloxantin mit

Alkylaminacetat und Alkylamincarbonat reagieren läßt. *Purpursaures Methylamin*, $C_9H_{10}O_6N_6$, kristallisiert mit $1H_2O$ in grünschimmernden Rhomben; bei 110° wird es wasserfrei, bei 210° zersetzt es sich. Wl. in Pyridin, Methylalkohol, unl. in Ä., Bzl., A. In W. ist es leichter l. als Murexid; es zers. sich beim Kochen der Lsg. schneller als dieses. Beim Erhitzen mit essigsäurehaltigem W. erfolgt Zerfall in 7-Methyluramil, $C_5H_7O_3N_3$, Alloxan, Methylamin und Alloxantin. — *Purpursaures Äthylamin*, $C_{10}H_{12}O_6N_6$, kristallisiert ebenfalls mit $1H_2O$, das bei 110° entweicht. Rote Prismen. Zers.-Punkt 205°. Verhält sich dem Methylaminsalz analog.

p-Oxyphenylimesatin, $C_{14}H_{10}O_3N_2$ (s. Formel II.), kristallisiert aus A. in roten Prismen, F. oberhalb 300°. Ll. in Pyridin, wl. in Toluol, Methylalkohol, Chlf., Essigester, unl. in Bzl. In Alkalien mit roter, in kons. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe l. Beim Kochen mit verd. SS. zerfällt es in Isatin und p-Aminophenol. — *Dimethyl-p-aminophenylimesatin*, $C_{16}H_{16}ON_2$ (s. Formel III.). Metallglänzende Nadeln (aus A.), F. 215°, ll. in A., wl. in Pyridin, $CH_3 \cdot OH$, unl. in Bzl., Toluol, Chlf., PAe. Wird von verd. SS. und von h. Alkali in p-Aminodimethylanilin und Isatin zerlegt. — *p-Aminophenylimesatin*, $C_{14}H_{11}ON_3$, rotbraune Nadeln, F. oberhalb 300°, ll. in Pyridin, swl. in A., Ä., Bzl., Aceton; in NaOH mit roter, in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe l. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 449—72. 19/5. Dresden. Techn. Hochsch. Lab. f. Farbenchemie.) PRAGER.

Richard Möhlau u. **Hans Litter**, *Über die Einwirkung primärer Amine auf Alloxantin.* Die Einw. primärer Monamine auf *Alloxantine* vollzieht sich in folgender Weise. Die durch Zerfall des Alloxantins entstehende Dialursäure reagiert mit salzsaurem Amin zunächst unter B. von 7-Alkyluramil:

$$OC\langle^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH \cdot OH + H_2N \cdot Alk = H_2O + OC\langle^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH \cdot NH \cdot Alk.$$

Ist das Alkyluramil bei der Reaktionstemperatur l., so reagiert es mit einem zweiten Mol. Dialursäure unter B. von Dibarbiturylalkylamin:

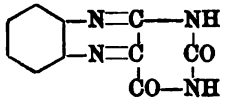
$$OC\langle^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH \cdot NH \cdot Alk + OC\langle^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH \cdot OH =$$

$$H_2O + Alk \cdot N\left[CH\langle^{CO-NH}_{CO-NH}\rangle CO\right]_2.$$

Das neben Dialursäure bei der Spaltung des Alloxantins entstehende Alloxan nimmt an der Rk. nicht teil. Die Dibarbiturylalkylamine sind farblos und besitzen sauren Charakter; sie lösen sich in Alkalicarbonatlsg. und verd. Ätzalkali, wobei zwei H-Atome durch Metall ersetzt werden. Beim Kochen mit Alkali werden sie in Dialursäure u. Alkylamin gespalten. *Dibarbiturylmethylamin*, $C_9H_9O_6N_5$, rhombische Kristalle. Zersetzungspunkt 280°; wl. in k. W., sll. in h. W., unl. in A., Bzl., Aceton. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_9H_7O_6N_5$. — *Dibarbituryläthylamin*, $C_{10}H_{11}O_6N_5$, rhombische Kristalle; färbt sich bei 235° rot, ist aber bei 300° noch nicht völlig zers. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{10}H_9O_6N_5$, Nadeln. — *Dibarbiturylphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_6N_5$, weiße Nadeln, färbt sich bei 240° blau, wl. in W., Eg., sonst unl. — *Dibarbituryl-α-naphtylamin*, $C_{18}H_{13}O_6N_5$, amorph, Zersetzungspunkt 260°. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{18}H_{11}O_6H_5$, Blättchen. — *Dibarbituryl-β-naphtylamin*, $C_{18}H_{13}O_6N_5$, Nadeln, Zersetzungspunkt 260°, unl. in indifferenten Mitteln. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{18}H_{11}O_6N_5$, Blättchen. — *7-Benzyluramil*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, Nadeln aus Eg., Zersetzungspunkt ca. 280°, ll. in h. Eg., unl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf. Löst sich in h. konz. HCl. $Na_2 \cdot C_{11}H_9O_3N_3$. Vierseitige Prismen. — *7-Phenyläthyluramil*, $(C_4H_3O_2N_2)NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Prismen, F. oberhalb 300°, unl. in organischen Mitteln außer in Eg.

Die Diaminoverbb. erhalten sich bei der Einw. auf Alloxantin nicht gleich-

artig; sie reagieren entweder analog den Monaminen mit der durch Spaltung des Alloxantins entstehenden Dialursäure u. bilden Dibarbiturylverbb. $(C_4H_2O_3N_2)NH \cdot X \cdot NH(C_4H_2O_3N_2)$, oder aber sie treten mit Alloxan zu Anhydroverbb. $(C_4H_2O_3N_2) : N \cdot X \cdot N : (C_4H_2O_3N_2)$ zusammen. Diese Anhydroverbb. sind möglicherweise auch aus primär gebildeten Dibarbiturylverbb. durch Oxydation mittels Alloxans entstanden zu denken. — *Dibarbiturylharnstoff*, $C_9H_6O_7N_6$. B. aus Alloxantin und *Harnstoff* beim Kochen mit verd. HCl. Lanzenförmige Kristalle (aus h. W.). Zers. sich oberhalb 300°, ll. in h. W., unl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf. — *Disanhydroalloxan-p-phenylendiamin*, $C_{14}H_8O_6N_6$. B. aus Alloxantin oder Alloxan und *salzsaures p-Phenylendiamin* oder auch durch Oxydation von Dibarbituryl-p-phenylendiamin mittels Luft. Blaue, grünglänzende Nadeln. F. oberhalb 300°. Unl. in organischen Mitteln u. in verd. Säuren. In Alkalien mit blauvioletter Farbe l. — *Dibarbituryl-p-phenylendiamin*, $C_{14}H_{12}O_6N_6$. B. aus Dialursäure u. salzsaurem p-Phenylendiamin. Farblose Rhomben (aus verd. HCl). Unl. in organischen Mitteln, ll. in Alkalien. — *Dibarbituryl-p-toluylendiamin*, $C_{15}H_{14}O_6N_6$. B. aus Alloxantin und salzsaurem *p-Toluylendiamin*. Farblose Kristalle, F. oberhalb 300°. Unl. in organischen Mitteln, ll. in Alkalien und konz. HCl. — *Dibarbiturylbenzidin*, $C_{20}H_{16}O_6N_6$. B. aus Alloxantin u. salzsaures *Benzidin*. Unl. in indifferenten Mitteln. L. in Alkalien. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{20}H_{14}O_6N_6$, Nadeln. — Aus salzsaurem o-Phenylendiamin und Alloxantin entsteht das bereits von KÜHLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2363, erhaltene *Alloxasin* (s. nebenstehende Formel). Es bildet ein graugrünes Pulver. Sein Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{10}H_4O_3N_4$, bildet gelbe Nadeln. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 472—87. 19/5. Dresden. Techn. Hochschule. Lab. f. Farbenchemie.)

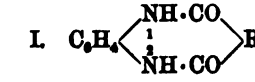


PRAGER.

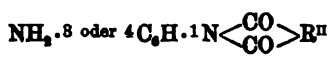
H. Euler, *Antwort auf Herrn Hantzsch' Kritik.* (*Zur Kenntnis der Pseudosäuren.* Vgl. S. 324.) Aus den Erörterungen des Vfs. sei folgendes hervorgehoben: Vf. hätte nicht erwartet, daſs HANTZSCH die echte Violursäure mit der Chloranilsäure vergleichen würde, welche gleich den stärksten Mineralsäuren viele tausend Male so stark als Chloressigsäure sei. Aber auch *diazobenzolsaure Salze* sind, wie Vf. gefunden hat, normal hydrolysiert, und Vf. fragt, ob HANTZSCH auch die echte Diazobenzolsäure für ebenso stark wie Mineralsäure halte.

Bezüglich der HANTZSCHschen Angaben über die Ammoniakrk. bei Phenylnitramin und bei Benzoesäure vermiſst Vf. genaue Angaben über die Konzentration des benzolischen Ammoniaks. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2265—69. 7/7. [25/6.] Stockholm. Univ.-Lab.) PRAGER.

Richard Meyer, *Studien über die Ringschlieſsung.* (Zweite Abhandlung.) Der Vf. hat seine Unterss. (LIEBIGs Ann. **327**. 1; C. **1903**. I. 1334) über die B. von ringförmigen Amiden aus aromatischen Diaminen u. zweibasischen SS. fortgesetzt. o-Amide von der Form I. sind schon bekannt; entsprechende m- und p-Verbb. können nicht erhalten werden. Es entstehen vielmehr bei den Kondensationen von m- u. p-Diaminen mit zweibasischen SS. oder ihren Estern ringförmige Amide von



I.



II.

der Form II. Die diesen entsprechenden o-Amidoanile wurden durch Reduktion der o-Nitroanile dargestellt und waren von denen der Verb. I. vollkommen verschieden. Die auf analoge Weise erhaltenen m- und p Verbb. waren mit den Kondensationsprodd. identisch. — Bestst. der Verbrennungswärmen, welche über die Spannungen in den vom Vf. früher dargestellten Verbb. mit vielgliedrigen

Ringen Aufschluſs geben sollten, haben bisher nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

I. Kondensation aromatischer Amine mit Malonsäureester. (Mit G. v. Lutzau.) Beim Kochen von 1 Tl. Anilin mit 5 Tln. Malonester entsteht das *Malonanilid*, $CH_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (FREUND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 134). — *α-Malonaphtil*, $C_{10}H_7\cdot N:(CO)_2:CH_2$, aus α-Naphtylamin. Nadeln aus sd. A., schm. oberhalb 300°; unl. in W. u. Ä., l. in A. Die Lsg. in k., verd. NaOH wird durch SS. gefällt. — *β-Dinaphtylmalonamid*, $CH_2(CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)_2$, aus β-Naphtylamin. Nadeln aus A., die nach einiger Zeit in Tafeln übergehen; F. 235—236°; l. in A., wl. in W., unl. in Ä. — *o-Phenylenmalonamid*, $C_6H_4:(NH\cdot CO)_2:CH_2$, aus o-Phenylendiamin. Nadeln aus Eg., F. oberhalb 300°, swl. in Bzl., A., Methylalkohol, unl. in W. und Ä., ll. in sd. Eg. — *o-Toluylenmalonamid*, $CH_2\cdot C_6H_7O_2N_2$, aus o-Toluylendiamin (1 : 3 : 4). Nadeln aus Eg., schm. oberhalb 300°; l. in h. A. und Eg., schwerer in W. und Methylalkohol, unl. in Bzl., Toluol und Ä. — *m-Toluylendimalonaminsäureester*, $CH_2\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$, aus m-Toluylendiamin (1 : 2 : 4). Amorphes Pulver aus A. durch W., schm. zwischen 110 u. 113°; wl. in A., Chlf. und Methylalkohol, leichter in Eg., unl. in W. und Ä. — *p-Phenylendimalonaminsäureester*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5)_2$. Nadeln aus h. A., F. 164°; ll. in Methylalkohol, A. u. Bzl., etwas schwerer in W., unl. in Ä. u. Lg.

II. Kondensation aromatischer Amine mit Bernsteinsäureäthylester. (Mit G. v. Lutzau) *Succinanil*, $C_6H_5\cdot N:(CO)_2:C_2H_4$ (MENSCHUTKIN, LIEBIGs Ann. **162**. 168; HÜBNER, LIEBIGs Ann. **209**. 373; ANSCHÜTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 957), aus Anilin. Nadeln aus A., F. 155°. — *α-Succinaphtyl*, $C_{10}H_7\cdot N:(CO)_2:C_2H_4$ (HÜBNER, l. c.; PELLIZZURRI, MATTEUCCI, LIEBIGs Ann. **248**. 158; ANSCHÜTZ, l. c.). Nadeln aus A. durch W., F. 152°; unl. in W., ll. in sd. A. und Methylalkohol. — *β-Naphtylsuccinaminsäureester*, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_4\cdot CO_2C_2H_5$. Nadeln aus A. durch W., F. 99—100°; zwl. in A. und Bzl., noch schwerer in h. W.; unl. in k. W. und Ä. — o-Phenylendiamin und o-Toluylendiamin gaben keine analysenreinen Prodd. — Das Kondensationsprod. aus m-Phenylendiamin kristallisiert aus A. in dendritenförmig gruppierten Nadeln, F. 205°; ll. in W., A., Bzl. und Methylalkohol. Der Analyse nach ist es das *m-Phenylendisuccinimid*, $C_6H_4[N:(CO)_2:C_2H_4]_2$; damit stimmen aber nicht seine Eigenschaften. Aus der Lsg. des Imids in HCl wird durch NH_3 das *m-Phenylendisuccinamid*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot C_2H_4\cdot CO\cdot NH_2)_2$, in Nadeln vom F. 245° (unter Zers.) gefällt. Das Amid kann aus dem Diimid nicht entstanden sein, sondern setzt als Muttersubstanz den entsprechenden Succinaminsäureester voraus. — *m-Aminotolylsuccinimid*, $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N:(CO)_2:C_2H_4$, aus m-Toluylendiamin. Nadeln aus sd. A., F. 256—259°, zwl. in A., Bzl., Toluol, leichter in Eg., unl. in W. und Ä., l. in SS. — *p-Aminosuccinanil*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot C_4H_4O_2N$, aus p-Phenylendiamin. Nadeln aus A., Bzl. oder W., F. 236° unter Bräunung; ll. in h. W., A. und Aceton, etwas schwerer in Methylalkohol und Bzl, unl. in Ä. und Lg.

III. Kondensation aromatischer Diamine mit Isobernsteinsäureester. (Mit P. Jaeger.) Das bei 24-stdg. Kochen des Esters mit o-Phenylendiamin erhaltene Reaktionsprod. hinterließ beim Behandeln mit k. Ä. das *o-Phenylenisosuccinamid*, $C_6H_4:(NH\cdot CO)_2:CH\cdot CH_3$; gelbliche Tafeln, unl. in verd. SS.; wird aus der Lsg. in verd. NaOH durch S. gefällt. — Das aus der alkoh. Mutterlauge des Amids durch W. gefällte *Di-o-aminophenylisosuccinamid*, $CH_3\cdot CH[CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2]_2$, bildete lange, verfilzte Nadeln. — $C_{16}H_{16}O_2N_4(C_8H_8O_7N_2)_2$. Täfelchen aus Nitrobenzol, färbt sich oberhalb 220° dunkel, schm. zwischen 245 u. 250°; kaum l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *p-Phenylendiisosuccinaminsäureäthylester*, $C_6H_4[NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5]_2$, aus p-Phenylendiamin. Nadeln aus Chlf.; F. 180 bis 181°; unl. in Ä., l. in A., Aceton und Chlf. — Aus o-Toluylendiamin (1,3,4)

wurden *o-Toluylenisosuccinamid*, $CH_3 \cdot C_6H_3 : (NH \cdot CO)_2 : CH \cdot CH_3$·, und *Di-o-aminotolylisosuccinamid*, $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_7H_6 \cdot NH_2)_2$, erhalten, die durch A. oder durch Fällen der Eg.-Lsg. mit W. getrennt wurden. — Das *Amid* kristallisierte aus wenig Eg. in Nadeln oder Tafeln; unl. in A., l. in verd. NaOH; wird aus der Lsg. in Eg. durch W. gefällt. — Die *Base* wurde aus A. in Nadeln gewonnen. — $C_{18}H_{22}O_2N_4 \cdot (C_8H_8O_7N_2)_2$. Gelbe Nadeln aus h. A., färbt sich beim Erhitzen dunkel, schm. zwischen 235 und 240°.

IV. Versuche mit Adipinsäureester. (Mit P. Jaeger.) Der Ester wurde durch Elektrolyse des äthylbernsteinsauren K (Brown, Walker, Liebigs Ann. **261**. 107; **274**. 41; Elbs, Übungsbeispiele **1902**. S. 58) in 30—35% Ausbeute an Rohester dargestellt, aus dem sich nur die Hälfte als reines Prod. gewinnen ließ (vergl. Etaix, Ann. Chim. Phys. [7] **9**. 356; C. **96**. II. 1090). Der Ester gab mit o-Phenylendiamin eine in Nadeln kristallisierende Verb., die wahrscheinlich mit der aus dem Adipinsäurechlorid (s. u.) erhaltenen identisch ist.

V. Kondensationen aromatischer Diamine mit Sebacinsäureester. (Mit Joh. Maier.) Beim Kochen des Esters mit o-Phenylendiamin bis zum Verschwinden des Diamins wurde das *o-Phenylensebacinamid*, $C_6H_4 : (NH \cdot CO)_2 : C_8H_{16}$, erhalten. Nadeln, F. 134—135°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — Bei 6-stdg. Kochen des Esters mit dem Diamin entstand das *Di-o-aminophenylsebacinamid*, $C_8H_{16}(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, haarfeine, fast farblose Nadeln aus A.; derbere, mkr. Nädelchen aus verd. HCl durch verd. NaOH; swl. in k. W. u. Ä., wl. in A., unl. in Bzl. — Die Kondensation mit m-Phenylendiamin gab neben einem in Ä. unl., weißlichgelbem Pulver, das nicht näher charakterisiert wurde, den in Ä. l. *m-Phenylendisebacinsäureester*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_{11}H_{21}O_2)_2$, in geringer Menge. Nädelchen aus A., F. 97°; ll. in Ä., A., Chlf., wl. in Bzl.; schm. in sd. W. u. geht dann anscheinend in Lsg.; wird von verd. Alkalien nicht angegriffen und beim Erwärmen mit kons. Säure. — Von den aus p-Phenylendiamin entstehenden Prodd. konnte nur das *p-Aminosebacinanil*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : (CO)_2 : C_8H_{16}$, rein erhalten werden. Nädelchen aus Methylalkohol, F. 150—151°; ll. in Methylalkohol, A., wl. in Bzl., swl. in Ä., unl. in W., bildet in alkal. Suspensionen bei direkter Belichtung einen braunen Farbkörper.

VI. Kondensationen mit Säurechloriden. (Mit P. Jaeger.) Beim Erwärmen von Succinylchlorid und o-Phenylendiamin wurde das *Hydrochlorid des Di-o-aminophenylsuccinamids*, $C_{16}H_{20}O_2N_4Cl_2$ (Meyer, l. c.), erhalten. Glasglänzende, schwach rosa gefärbte Nadeln aus W. — *Bernsteinsaures m-Phenylendiamin*, aus Succinylchlorid und m-Phenylendiamin. In W. ll. — *Bernsteinsaures p-Phenylendiamin*. In W. ll. — Das aus Succinylchlorid und o-Toluylendiamin erhaltene *Hydrochlorid* ergab mit NH_3 das *Di-o-aminotolylsuccinamid*, $C_2H_4[CO \cdot NH^4 \cdot C_6H_3(CH_3)^1 \cdot NH_2^3]_2$. — $C_{18}H_{24}O_2N_4Cl_2$. Glasglänzende Nadeln, verwittern beim Trocknen. — Das *Adipinsäurechlorid* (Etaix, l. c.) wurde nach dem Verf. von H. Meyer (Monatshefte f. Chemie **22**. 415; C. **1901**. II. 527) durch 1-stdg. schwaches Erwärmen der S. mit Thionylchlorid dargestellt. — Das Chlorid gab mit o-Phenylendiamin neben dem adipinsauren Salze der Base das *Hydrochlorid des Di-o-aminophenyladipinamids*, $C_4H_8(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot 2HCl$; Nadeln aus W.; wird aus der wss. Lsg. durch kons. HCl gefällt. — Aus Phtalylchlorid und o-Phenylendiamin wurde das *Di-o-aminophenylphtalamid*, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, erhalten; Nadeln aus A. — Bei einem anderen Vers. entstand neben diesem *Amid* und *o-Phenylenphtalamid*, $C_6H_4 : (CO \cdot NH)_2 : C_6H_4$ (Anderlini, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 600; **27**. Ref. 397), das *o-Phenylendiphtalimid*, $C_6H_4[N : (CO)_2 : C_6H_4]_2$ (Meyer, l. c.), als Hauptprod. — Phtalylchlorid und o-Toluylendiamin gaben das *o-Toluylendiphtalimid*, $CH_3^1 \cdot C_6H_3(C_6H_4O_2N)_2^{3,4}$ (Ladenburg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1125); sechseitige Tafeln aus A. — Aus dem Diamin in Eg. u. Phtalylchlorid

wurde das *p-Phenylendiphtalimid*, $C_{22}H_{12}O_4N_2$. Nadeln oder rhombische Tafeln aus Äthylbenzoat, F. 356°. — Bei Verwendung gröfserer Mengen Eg. zur Lsg. des Diamins entstand das *p-Aminophtalanil*, $C_6H_4:(CO)_2:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (MEYER, l. c.). (LIEBIGs Ann. **347**. 17—54. [7/2.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chemie d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Meyer und **Karl Tögel**, *Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion.* I. Die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid. Durch Einw. von CO_2 auf Phenylmagnesiumbromid haben HOUBEN u. KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2519; C. **1902**. II. 434; vgl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2692; C. **1902**. II. 581) die Benzoesäure in 42,5% Ausbeute dargestellt. Bei der Wiederholung des Vers. erhielten die Vff. statt Benzoesäure einen bei 159° schm. Körper und ein Öl, das bei längerem Stehen Nadeln vom F. 93° ausschied. Das abweichende Ergebnis veranlafste die Vff., die Rk. eingehend zu untersuchen (vgl. die bei der Ausführung der Verss. noch nicht publizierte Arbeit von SCHROETER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3005; C. **1903**. II. 950). — Bei genauerer Beobachtung der von HOUBEN gegebenen Vorschrift u. möglichstem Ausschlufs von W. gewannen die Vff. *Benzoesäure* in fast quantitativer Ausbeute neben einer kleinen Menge *Biphenyl* und Spuren von *Phenol*. — Die Vff. studierten dann den Einfluſs der Feuchtigkeit auf die verschiedenen Phasen der Rk., sowie den der Versuchsdauer, der Temperatur u. anderer Umstände (vgl. Tabelle im Original). — Bei sorgfältiger Trocknung aller Materialien, Ausschlufs der atmosphärischen Feuchtigkeit u. Kühlung durch Eis während des Einleitens der CO_2 lagen die Ausbeuten an Benzoesäure zwischen 88,6 und 91%, die an Biphenyl zwischen 0,1 und 0,5% (bezogen auf Biphenyl als einziges Reaktionsprod.). — Wurden bei Beginn des Vers. geringe Wassermengen, 1—10 Tropfen (1 Tropfen = 0,0625 g), hinzugefügt, so sank die Ausbeute an Benzoesäure auf 24,2%, stieg die an Biphenyl bis auf 63,5%. — Bei den weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluſs des W. auf die in vollem Gange befindliche Rk., bezw. auf das fertig gebildete Phenylmagnesiumbromid festgestellt. Das Ergebnis war in beiden Fällen ein ähnliches. Es entstand *Benzol* in steigender Menge (bis zu 63,9%), die Ausbeute an Benzoesäure fiel auf 19,7%, Biphenyl wurde in 4—5% erhalten. — Wurde die Rk. bei erhöhter Temperatur ausgeführt, was durch Wegfall der Eiskühlung während des Einleitens der CO_2 erreicht wurde, so wurden bei gleichzeitiger Einw. von W. bis zu 43,1% *Triphenylcarbinol* neben geringen Mengen von *Triphenylmethan* und einem bei 186° schm. Körper erhalten. Die gleichzeitig reichlich auftretenden öligen Prodd. gaben bei der Vakuumdest. Biphenyl, Benzophenon, Triphenylmethan und Triphenylcarbinol — Bei allen Verss. könnnen kleine Mengen von *Phenol* durch den Geruch wahrgenommen werden.

Die Vff. diskutieren dann den Verlauf der einzelnen Rkk. — Für die B. des Biphenyls kommt neben der n. B. aus Mg u. C_6H_5Br auch noch die von Phenylmagnesiumbromid auf Phenol in Betracht, das durch Oxydation der Mg-Verb. entsteht. Tatsächlich haben die Vff. aus äquivalenten Mengen Phenylmagnesiumbromid und Phenol mehr als 1 Mol. Biphenyl, bezogen auf 2 Mol. Mg-Verb., erhalten. — Das Bzl. entsteht aus der Mg-Verb. u. W. — Die B. des Benzophenons formulieren die Vff. wie SCHROETER (l. c.). — Das *Triphenylcarbinol* entsteht aus Benzophenon. Denn es wurden aus Phenylmagnesiumbromid (5,2 g C_6H_5Br, 0,8 g Mg, 15 ccm Ä.) und 6 g Benzophenon bei längerem Kochen reichliche Mengen des Carbinols gewonnen. — Das Triphenylmethan entsteht durch Reduktion des Carbinols. — In dem speziellen Teil geben die Vff. die nähere Beschreibung ihrer Verss. — Der Nachweis des Triphenylmethans erfolgte durch Überführung in Fuchsin: Nitrierung des KW-stoffs durch rauchende HNO_3, Oxydation des Nitro-

körpers mit CrO_3 + Eg. zu Trinitrotriphenylcarbinol, Reduktion des letzteren durch Zn in verd. Essigsäure oder A. + wenig HCl bei höchstens 50° (E. und O. FISCHER, LIEBIGs Ann. **194**. 273).

II. **Synthesen von Ketonsäureestern.** Durch Einw. von Mg auf das Gemisch eines Säurechlorids und eines halogenierten Esters werden Ketonsäureester nicht erhalten (MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 1073). Auch die Verwendung von aktiviertem Mg (WISLICENUS, J. f. pr. Chem. [2] **54**. 18) hatte keinen besseren Erfolg. — Aluminiumamalgam ruft eine Rk. zwischen $C_6H_5 \cdot COCl$ und Chloressigester hervor; aus dem schwarzen, teerartigen Reaktionsprod. liefs sich nichts isolieren. Dem Al, Ag kommt eine diagnostische Bedeutung zu. Die zu der GRIGNARDschen Rk. zu verwendende Halogenverb. gibt bei unrichtiger Ä.-Konzentration oder bei Anwesenheit geringer Verunreinigungen bisweilen mit Mg keine Rk. Reagiert nun eine Halogenverb. mit dem weniger empfindlichen Al, Hg, so läfst sie sich bei richtiger Ä.-Konzentration auch mit Mg zur Rk. bringen. — Stellt man aus dem Halogenester und Mg zunächst den Mg-Halogenester dar und setzt diesen mit dem Säurechlorid um, so erhält man durch die Zerlegung des Reaktionsprod. den Ketonsäureester. — Aus Mg-Bromessigester (2,4 g Mg und 16 g Bromessigester in 15 ccm absol. Ä.) und 18,5 g Benzoylbromid wurde auf dem Wasserbade der *Benzoylessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Kp_{12}. 148—149°, erhalten. Die Darst. des Esters gelang auch aus Magnesiumchloressigester und Benzoylchlorid. — Zu seiner Identifizierung wurde er nach v. BAEYER und PERKIN jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2128) durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-Verb. in die *Dibenzoylessigsäure*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2H$, übergeführt. — Bei der Verseifung der Benzoylessigsäureester nach v. BAEYER u. PERKIN mit sehr verd. NaOH, Ansäuern der filtrierten und auf 0° abgekühlten Lsg. mit H_2SO_4, Ausäthern und Abdest. des Ä. wurden Benzoesäure, CO_2 und Acetophenon erhalten. Dagegen liefs sich der Ester durch das von CERESOLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1871) für die Verseifung des Acetessigesters angegebene Verf. — Verseifen mit $2^1/_2$%ig. KOH bei gewöhnlicher Temperatur etc. u. Verdunsten des Ä. unter Anwendung eines Luftstromes — in die *Benzoylessigsäure*, $C_9H_8O_3$, überführen, die durch F., $FeCl_3$-Rk. und Ag-Salz charakterisiert wurde.

Die aus 2,4 g Mg u. 18,4 g α-Brompropionsäureester in 10 ccm Ä. dargestellte Mg-Verb. gab beim Erwärmen mit 18 g Benzoylbromid den *α-Benzoylpropionsäureester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; angenehm riechendes Öl; Kp_{40}. 100—102°; zersetzte sich bei der Verseifung in Propionsäure und Benzoesäure. — $Cu(C_{12}H_{12}O_3)$. Grünes Pulver, sers. sich bei 180°, ohne zu schm.; ll. in Bzl., Chlf. und CS_2. — *Basisches Cu-Salz*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overline{C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot Cu}$. In CS_2, Chlf. u. Bzl. wl. — Weder aus dem Na-Salz, noch aus dem n. Cu-Salz des Esters konnte durch Benzoylchlorid die Dibenzoylpropionsäure erhalten werden. Auch aus dem Na-Salz der α-Dibenzoylessigsäure u. Benzoylchlorid liefs sich eine Tribenzoylessigsäure nicht gewinnen. Es scheinen in diesen beiden Fällen sterische Widerstände den Eintritt der Benzoylgruppe in die Verbb. zu verhindern.

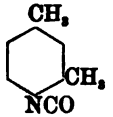
Beim Erwärmen der äth. Lsg. (10 ccm) der aus 2,4 g Mg und 22,8 g β-Jodpropionsäureester dargestellten Mg-Verb. mit 18 g Benzoylbromid wurde der *β-Benzoylpropionsäureester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhalten; Blättchen, F. 19°; Kp_{22}. 183—184°; seine alkoh. Lsg. färbte sich mit $FeCl_3$ violettrot. — Durch Verseifen des Esters nach dem Verf. von CERESOLE wurde die *β-Benzoylpropionsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$ (FITTIG, LEONI, LIEBIGs Ann. **256**. 81), gewonnen; Nadeln aus W., F. 116°; unl. in k. W., l. beim Erwärmen; färbt sich beim Erhitzen über seinen F. rot, erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln unter Beibehaltung der Färbung. — $Ba(C_{10}H_9O_3)$, aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Warzen. — Das aus dem Na-

Salz des Esters und Benzoylchlorid gewonnene Öl gab beim Verseifen mit konz. alkoh. KOH die *β-Dibenzoylpropionsäure*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; verfilzte Nadeln aus sd. A., F. 194°; die h. alkoh. Lsg. färbte sich mit $FeCl_3$ rot. — Durch Kondensation des Mg-Bromessigesters (4,8 g Mg, 33,4 g Bromessigester, 25 ccm Ä. und ein Körnchen J) mit Acetylchlorid (15,6 g) wurde der *Acetessigester*, $C_6H_{10}O_3$, in 38,4% Ausbeute erhalten und als Cu-Salz identifiziert. — Der Vers., durch analoge Synthesen die Benzoylbenzoesäuren darzustellen, mißlang, da die Brombenzoesäureester weder mit Mg, noch mit Al, Hg reagierten. (LIEBIGs Ann. **347**. 55—92. [7/2.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chem. d. techn. Hochsch.) SCHMIDT.

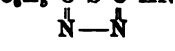
J. Haager u. R. Doht, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monotolylharnstoffe, m-Xylylharnstoff und Thiophenylharnstoff.* II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **24**. 840; C. **1904**. I. 364.) Durch Einw. von HNO_2 auf die drei isomeren Tolylharnstoffe und auf m-Xylylharnstoff erhält man bei Ggw. von viel HCl deren entsprechende Carbonimide (Isocyanate). Ohne Überschuß von HCl werden diejenigen Harnstoffe von HNO_2 nitrosiert, deren o-Stellungen zur NH-Gruppe nicht besetzt sind (vgl. auch WALTHER und WLODKOWSKY, J. f. pr. Chem. [2] **59**. 282; C. **99**. I. 1193), wie m- u. p-Tolylharnstoff. o-Tolyl- u. m-Xylylharnstoff werden unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen, oder sie geben Isocyanate. — Aus Thiophenylharnstoff erhält man das von HECTOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1176; **23**. 357) beschriebene Dianilinooxythiol, daneben aber auch, besonders wenn man die Rk. bei 3—5° vor sich gehen läßt, Phenylsenföl, woraus zu schließen ist, daß auch Thiophenylharnstoff sich ähnlich wie die untersuchten Arylharnstoffe verhält. — Aus *α-* u. *β-*Naphtylharnstoff konnte weder der Nitrosoharnstoff, noch das entsprechende Isocyanat erhalten werden. — Die B. von Isocyanaten in W. ist merkwürdig.

Experimenteller Teil. *Nitroso-m-tolylharnstoff*, $C_8H_9O_2N_3 = CH_3C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CONH_2$. Man suspendiert 15 g fein zerriebenen m-Tolylharnstoff in 500 ccm W., das 14,6 g HCl (D. 1,19) enthält, und fügt unter Rühren und guter Kühlung tropfenweise eine Lsg. von 7 g $NaNO_2$ (98%) in 60 ccm W. zu. Hellgelbe Nädelchen (aus Ä. + PAe.), bräunen sich bei gewöhnl. Temperatur rasch, F. 80° unter B. brauner, kresolartig riechender Zersetzungsprodd.; sll. in A., l. in Bzl.; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Im Filtrat der Darst. ist Diazo-m-toluolchlorid nachzuweisen. — *m-Tolylisocyanat*, $C_8H_7ON = CH_3 \cdot C_6H_4NCO$; Kp. 183°. — *Nitroso-p-tolylharnstoff;* Darst. wie die m-Verb., aber ohne starke Kühlung; citronengelbe Kriställchen (aus Ä. + PAe.), F. 85° unter Aufschäumen; Eigenschaften wie die m-Verb. Das Filtrat enthält geringe Mengen p-Diazotoluolchlorid, das mit β-Naphtol *p-Toluolazo-β-naphtol* gibt; Kristalle (aus verd. A.), F. 135°. — *o-Tolylisocyanat;* aus o-Tolylharnstoff, mit überschüss. verd. HCl oder $NaNO_2$ bei gutem Rühren oder auch bei schwachem Erwärmen der Eg.-Lsg. mit festem $NaNO_2$ u. Zusatz von W. Kp. 186°; gibt beim Kochen mit W. und etwas A. Di-o-tolylharnstoff. Das Filtrat enthält wieder etwas o-Diazotoluolchlorid. — *p-Tolylisocyanat*, Kp. 187°. — *m-Xylylisocyanat*, C_9H_9ON (I.), aus m-Xylylharnstoff mit überschüss. verd. $NaNO_2$ oder bei Einw. von festem $NaNO_2$ auf die Lsg. in Eg. Kp. 215°, hält sich in der wss. Suspension lange unverändert. — *Phenylsenföl*, C_6H_5NCS, Kp. 222°. — *Dianilinooxythiol*, $C_{14}H_{12}N_4S$ (II.), F. 190°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 267—80. 19/5. [1/2.*] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an d. techn. Hochschule.) BLOCH.

I.



II.

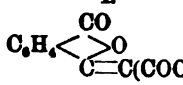


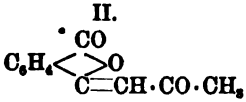
St. Niementowski, *Über o-Azoacetanilid.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 101—2. — C. **1906**. I. 1012.) BLOCH.

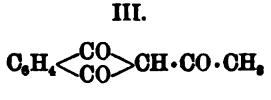
Raphael Meldola u. **Frank George C. Stephens**, *Dinitroanisidine und ihre Diazotierungsprodukte.* 2. Mitteilung. (Vergl. J. Chem. Soc. London **87**. 1199; C. **1905**. II. 1246.) Durch Nitrierung von *Diacetyl-m-aminophenol* entsteht ein Gemisch zweier isomerer *Mononitroacetaminophenole*, die bei der Verseifung *4-*, bezw. *6-Nitro-3-aminophenol* liefern. Bei weiterer Nitrierung liefern beide dasselbe *4,6-Dinitro-3-acetaminophenol* und aus diesem *4,6-Dinitro-3-aminophenol*, dessen Methyläther (*4,6-Dinitro-m-anisidin*) bei der Diazotierung keine Nitro- oder Methylgruppe abspaltet, sondern normale Diazoniumsalze gibt. Hieraus, sowie aus den früheren Resultaten schliefsen die Vff., dafs zur Abspaltung einer Nitrogruppe bei der Diazotierung Vorbedingung ist, dafs eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zur Diazoniumgruppe steht, u. dafs zu dieser abspaltbaren Nitrogruppe eine ähnliche Gruppe in o-Stellung steht.

Zu eisgekühlter kons. HNO_3 (D. 1,4) wird allmählich die halbe Gewichtsmenge Diacetyl-m-aminophenol gegeben, $^1/_2$ Vol. rauch. HNO_3 zugesetzt und nach 3 Stdn. auf Eis gegossen. Die 4-Nitroverb. scheidet sich sofort aus, die 6-Nitroverb. aus der Mutterlauge nach mehreren Tagen. — *4-Nitro-3-acetaminophenol*, $C_8H_8O_4N_2$. Silberige Schuppen oder prismatische Nadeln aus A. F. 266°. In wss. Alkali mit gelber Farbe löslich. Daraus durch Verseifung mit H_2SO_4: *4-Nitro-3-aminophenol*, $C_6H_6O_3N_2$. Orangegelbe Nadeln aus W., F. 185—186°. Liefert mit Methylsulfat den schon bekannten Methyläther (BANTLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2106). Der Methyläther gibt eine *Acetylverb.*, $C_9H_{10}O_4N_2$. Weifse Nadeln aus A., F. 124°. — *6-Nitro-3-acetaminophenol*, $C_8H_8O_4N_2$. Nadeln aus A., F. 221°. Mit gelber Farbe in Alkali l. — *6-Nitro-3-aminophenol*, $C_6H_6O_3N_2$. Orangegelbe Nadeln aus W., F. 158°. Beide Nitroacetaminophenole gaben beim Lösen in der fünffachen Menge rauch. HNO_3 *4,6-Dinitro-3-acetaminophenol*, $C_8H_7O_6N_3$. Weifse Nadeln aus A. oder Eg. F. 168°. — *4,6-Dinitro-3-aminophenol*, $C_6H_5O_5N_3$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 231°, l. in Alkali mit orangegelber Farbe. — *4,6-Dinitro-3-aminophenolmethyläther* (*4,6-Dinitro-m-anisidin*). Aus dem Ag-Salz des 4,6-Dinitro-3-acetaminophenols mit CH_3J durch Hydrolyse des Prod., bequemer durch Nitrierung von m-Acetanisidid mit eisgekühlter rauch. HNO_3. — *Dinitro-m-acetanisidid*, $C_9H_9O_6N_3$. Weifse Nadeln aus Eg., F. 146°. — *4,6-Dinitro-m-anisidin*, $C_7H_7O_5N_3$. Aus der Acetylverb. durch Hydrolyse. Kanariengelbe Nadeln aus A., F. 208°. Läfst sich nicht in essigsaurer, wohl aber in mineralsaurer Lsg. diazotieren. Die Diazoniumlsg. gibt mit HJ-Säure *4,6-Dinitro-3-jodanisol*, $C_7H_5O_5N_2J$. Ockergelbe Schuppen aus A., F. 119°. — *Azo-β-naphtolverb.*, $C_{17}H_{13}O_6N_4$. Rote Nadeln aus sd. Anilin. F. 257°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 157—58. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 923—28. Juni. Finsbury. Techn. College.) POSNER.

Carl Bülow u. **Max Deseniss**, *Über Umwandlungen des Phtalylacetylacetons.* Die *Umsetzung zwischen Phtalylchlorid* u. 2 Mol. *Acetylacetonnatrium* verläuft, wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4379; C. **1905**. I. 97) schon mitgeteilt haben, nur zum Teil n. unter B. von *Phtalylacetylaceton* (I.); partiell entsteht auch *Acetonylenphtalid* (*Phtalylaceton;* II.), das alsbald in *β-Acetyl-α,γ-diketohydrinden* (III.) übergeht.

I. 

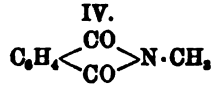
II. 

III. 

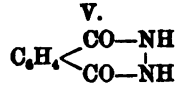
— Destilliert man die Verb. I. längere Zeit mit Wasserdampf, oder digeriert sie mit NaOH, bezw. $NaHCO_3$-, Na_2CO_3- u. $Ba(OH)_2$-Lsg-, so tritt Spaltung in *Phtal-*

säure u. *Acetylaceton* ein; bei Anwendung von mit NH_3 gesättigtem A. wird die S. in *Phtalamid* u. *Phtalimid* umgewandelt, u. mit 30% Methylaminlsg. bildet sich bei 100° das *N-Methylphtalimid* (IV.) vom F. 132°. — Übergiefst man das Phtalylacetylaceton mit konz. H_2SO_4, so erfolgt Hydrolyse unter Abspaltung von *Essigsäure* u. B. von *Phtalylaceton* (II.), das bisher noch nicht in Substanz isoliert worden war. Federartig angeordnete Kristalle aus A.; F. 183°; wl. in Aceton, A., Bzl., Eg., Essigester; unl. in Ä., W., k. verd. Laugen; wird durch 1-tägige Einw. von $NaOCH_3$-Lsg. in *β-Acetyl-α,γ-diketohydrinden* (III.) umgelagert. — Hydrazinhydrat wandelt das Phtalylaceton in das schon bekannte *β-Phtalylhydrazin* (V.) um. — Mit Semicarbazid entstand das *Phtalylsemicarbazid*, $C_9H_7O_3N_3$, (Kristalle aus A.; F. 249°; l. in Eg., A., sd. W., k. verd. NaOH), mit p-Nitrophenylhydrazin das *Phtalyl-p-nitrophenylhydrazid*, $C_{14}H_9O_4N_3$ (Blättchen aus wenig Eg.; F. 247°; l. in Eg., A.; unl. in W., wl. in k. verd. NaOH) u. mit Hydroxylamin das *Oxim* $C_{18}H_{11}O_4N$. (Zu Warzen angeordnete Nadeln aus A.; F. 169°; l. in Aceton, A., Eg., verdd. Laugen, schwerer in Bzl.; unl. in Ä., Lg. W.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2275—81. 7/7. [21/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

IV.



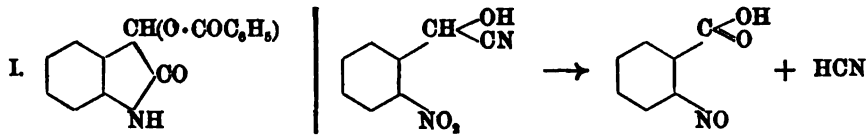
V.



Gustav Heller u. **Heinrich G. Mayer**, *Derivate des o-Nitromandelsäurenitrils.* Bei der *Benzoylierung des Dioxindols* in Pyridin entsteht ein Monobenzoylderivat, dem HELLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 947; C. **1904**. I. 1216) die Formel I. gegeben hat; die Richtigkeit dieser Auffassung konnte nunmehr durch die Synthese bewiesen werden. — Die Ausbeute an *o-Nitromandelsäurenitril*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$, aus o-Nitrobenzaldehyd + KCN wird besser (91 g aus 100 g Aldehyd) als l. c. angegeben, wenn man das Cyanid in mäfsigem Überschufs anwendet. Durch Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat geht das Oxynitril in die *Acetylverbindung*. $C_{10}H_8O_4N_2$, über; Kristalle aus Chlf. + Lg.; F. 52°; ll.; bildet sich ferner beim Schütteln einer gekühlten Pyridinlsg. des o-Nitromandelsäurenitrils mit Acetylchlorid. Nach letzterem Verf. wurde auch das *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{10}O_4N_2$, dargestellt; sternförmig verwachsene Stäbchen aus A.; F. 90—91°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Lg.; wird durch Kochen mit konz. HCl nicht hydrolysiert u. von h. 10%ig. NaOH nur unter Zers. aufgenommen; durch kurzes Kochen mit alkoh. KOH scheint dagegen Verseifung einzutreten: beim Ansäuern fiel eine graubraune S. aus, die aus Aceton + Lg. in kurzen, zugespitzten Kristallen vom F. 230° erhalten wurde. — In konz. H_2SO_4 l. sich das benzoylierte Nitril mit nur geringer Rotfärbung, u. nach 4-stdg. Stehen ist die Umwandlung in das *o-Nitrobenzoylmandelsäureamid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, eingetreten; Nadeln aus Chlf. + Lg. oder aus wenig Wasser; F. 128°; ll. in k. Aceton, A., Eg., h. Bzl.; wl. in Ä., Lg. — Als eine eisgekühlte alkoh. Lsg. des Nitrils mit HCl-Gas gesättigt wurde, schied sich innerhalb 24 Stdn. ein Gemisch des Amids mit *o-Nitrobenzoylmandelsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, ab, das mittels Bzl. + 2 Vol. Lg. getrennt wurde, wobei das Amid zuerst ausfiel. Der Ester scheidet sich aus A. oder Ä. + Lg. in gut ausgebildeten, grofsen Kristallen vom F. 72° ab. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + konz. HCl in A. lieferten Ester u. Amid das *O-Benzoyldioxindol* (I.); durch Nachbarstellung der CO-Gruppe ist hier, wie auch in anderen Ringsystemen (HELLER, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2762; C. **1903**. II. 834) die NH-Gruppe gegen Acylierung geschützt.

Bei der Einw. von verd. Alkalien auf o-Nitromandelsäurenitril entsteht, neben kleinen Mengen Di-o-nitrostilbendicarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 948; C. **1904**. I. 1217) *o-Nitrobenzoesäure*, die dem Stilbenderivat sehr ähnlich ist. Ganz

glatt erfolgt die B. der Nitrososäure beim Lösen des Nitrils in alkoh. NH_3. Die Rk. verläuft unter Abspaltung von Blausäure:



und ist der photochemischen Einw. des Sonnenlichtes auf eine alkoh. o-Nitrobenzaldehydlsg. ganz analog (vgl. CIAMICIAN, SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2040; C. **1901**. II. 387; SACHS, HILPERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3428; C. **1904**. II. 1213). Die o-Nitrosobenzoesäure zeigte die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2064; C. **96**. II. 839) angegebenen Eigenschaften; von salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. oder Na-Sulfid wurde sie zu *Anthranilsäure* reduziert, von alkal. $KMnO_4$-Lsg. zu *o-Nitrobenzoesäure* oxydiert. — Mit Alkoholen + HCl läßt sich die Nitrososäure nicht verestern, dagegen gelingt dies leicht mit Dimethylsulfat in sodaalkal. Lsg. — *o-Nitrosobenzoesäuremethylester*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Derbe Nadeln; F. 152—153°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot; bei der Reduktion entsteht *Anthranilsäuremethylester*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2334—39. 7/7. [23/6.] Lab. f. angew. Chem. der Univ.) STELZNER.

Gustav Heller, *Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe.* Bei der Reduktion von Nitro- zu Aminoverbb. sind unter bestimmten Bedingungen Nitroso- u. Hydroxylaminderivate als Zwischenstufen festgestellt worden; die erste Phase der Rk. besteht jedoch wahrscheinlich in einer Anlagerung von H_2: $-N\lessdot^{O}_{O} \longrightarrow -N\lessdot^{OH}_{OH}$ und der B. eines Dihydroxylamins, welches dann infolge Abspaltung von H_2O den Nitrosokörper liefert. Bei der Reduktion des *o-Nitromandelsäurenitrils* (vgl. das voranst. Ref.) mit Zinkstaub + Essigsäure in der Kälte tritt nun eine in Form des salzsauren Salzes faßbare Substanz auf, die als *molekulares Gemenge des Di- und Monohydroxylaminderivats* fungiert: $CN \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)_2 + CN \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH + 2HCl$ und vielleicht eine chinhydronartige Konstitution besitzt, ähnlich wie das Isatyd eine molekulare Verb. von Isatin und Dioxindol ist. Die leichte Spaltbarkeit der Substanz schon durch Essigsäureanhydrid in wss. Lsg. würde — falls die Verbindungsfähigkeit mit 2 Mol. HCl dann nicht ungewöhnlich erschiene —, am besten durch Annahme eines Komplexes —NH—O—N(OH)— zu erklären sein. — Offenbar spielen bei der Existenzfähigkeit derartiger Doppelverbb. die räumlichen Verhältnisse im Molekül eine große Rolle, denn bei der dem Nitril nahe verwandten o-Nitromandelsäure war eine analoge Zwischenstufe der Reduktion nicht zu beobachten. — Bei der Einw. stärkerer SS. auf die Doppelverb. wird zunächst die Dihydroxylaminkomponente angegriffen unter B. von Nitrosomandelsäurenitril, das dann mehr oder weniger vollständig verseift wird; die hierbei entstehende o-Nitrosomandelsäure ist jedoch unter den Versuchsbedingungen nicht beständig und geht rasch in Anthroxansäure (I; SCHILLINGER, WLEÜGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2224) über:

$$C_6H_4\lessdot^{NO}_{CH(OH)\cdot COOH} \longrightarrow \text{(I.)}\ C_6H_4\lessdot^{N}_{C\cdot COOH}>O + H_2O.$$

Die angenommene Konstitution letzterer S. ergibt sich aus den Beziehungen zum entsprechenden Aldehyd, der Löslichkeit in k. Na-Acetat, sowie der Indifferenz gegen acylierende Mittel, Phenylhydrazin und sd. verd. Alkali. — Die andere Komponente der Doppelverb., das Monohydroxylaminomandelsäurenitril, geht beim

Erhitzen mit HCl in Isatin (II.) über, wobei vermutlich die folgenden Phasen durch laufen werden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot OH\\CH(OH)\cdot CN\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CO\cdot CN\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CO\end{matrix}>CO\cdot OH \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}(II.)\\NH\\CO\end{matrix}>CO.$$

Die zu erwartende Umlagerung des Hydroxylamins in ein p-Aminophenol bleibt demnach aus. — Schüttelt man das in W. gel. salzsaure Salz der Doppelverb. mit Acetanhydrid, so bilden sich 2 Substanzen, von welchen die eine wiederum Isatin, die andere aber *N*-Acetoxyisatin ist, als dessen Stammkörper die Verb. $CN\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(O\cdot COCH_3)\cdot OH$ anzusehen wäre. — Während also HCl aus der Dihydroxylaminomandelsäure beim Erwärmen nur W. abspaltet und nicht verseifend wirkt, veranlaßt Acetanhydrid bei Ggw. von W. schon bei gewöhnlicher Temperatur Verseifung und eine komplizierte Umlagerung innerhalb des Moleküls (vgl. hierzu die Ausführungen des Vfs. in LIEBIGs Ann. **332**. 286; C. **1904**. II. 698 ff.). — Die für das Acetoxyisatin angenommene Formel III. ergibt sich daraus, daß Phenylhydrazin schon in der Kälte verseifend wirkt und — im Unterschied zum Isatin — die O-Atome beider CO-Gruppen durch den Rest $:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ ersetzt (Verbb. IV. und V.).

III. $C_6H_4<\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}>\begin{matrix}O\cdot COCH_3\\CO\end{matrix}$

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}N\\C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}>\begin{matrix}OH\\CO\end{matrix}$

V. $C_6H_4<\begin{matrix}N\\C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}>\begin{matrix}OH\\C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$

Das Acetoxyisatin ist weniger lebhaft rot gefärbt als Isatin. Freies Alkali verseift es sehr rasch; die beim Ansäuern resultierende farblose Substanz ist jedoch kein *N*-Oxyisatin, das nicht beständig zu sein scheint und rasch in Anthroxansäure übergeht.

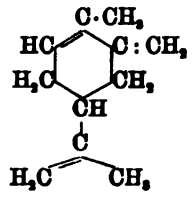
o-Nitromandelsäurenitril wurde in der 6-fachen Menge w. 33%ig. Essigsäure gel. und in die rasch abgekühlte Fl. allmählich Zinkstaub eingerührt. Das noch feuchte, flockige Prod. lieferte mit HCl das *Chlorhydrat* $C_{16}H_{20}O_6N_4Cl_2$ in quadratischen Plättchen oder Blättern, die sich nach voraufgehender Verfärbung gegen 145° zers. Die freie Base, *Mono-* + *Dihydroxylaminomandelsäurenitril*, oxydiert sich an der Luft und wird beim Trocknen violett; ihre salzsaure Lsg. reduziert Au- und Pt-Salze nicht, gibt aber mit ammoniakal. Ag-Lsg. ein dunkelblaues Salz, das beim Erwärmen Metall abscheidet. — *o-Nitrosomandelsäurenitril*, $NO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$, bildet sich bei kurzem Erwärmen einer wss. Lsg. des Chlorhydrats mit kons. HCl zu etwa 40% der Theorie. Schwach bläulich glänzende Nadeln aus W.; F. 210°; ll. in h. Eg., schwerer in Chlf.; swl. in Ä., Lg.; beim Kochen mit verd. NaOH entsteht *Anthroxansäure* (I.); die Reduktion mit $FeSO_4$ + NH_3 führt zum *Dioxindol*, das vom Luftsauerstoff in *Isatyd* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 946; C. **1904**. I. 1216) umgewandelt wird; beim Erwärmen mit $FeSO_4$ + NaOH erhält man dagegen durch Reduktion primär entstandener Anthroxansäure *Isatinsäure*. — Zur *Darstellung der Anthroxansäure* (Nadeln aus W.; F. 200° unter Aufschäumen) löst man o-Nitrosomandelsäurenitril in kons. HCl und erhitzt längere Zeit zum schwachen Sieden; Nebenprod. ist *Isatin* (II.). — *N-Acetoxyisatin* (III.) scheidet sich beim Schütteln einer wss. Lsg. des Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitrilchlorhydrats mit Acetanhydrid unter Rotfärbung der Fl. in flachen Nadeln ab. Ausbeute 87% der Theorie. Orangerote Platten aus Bzl.; F. 151—152°; ll. in h. A., Chlf., Aceton, etwas schwerer in Ä.; swl. in Lg. und W.; gibt die Indopheninrk.; in wenig Alkali mit violetter, in mehr mit bald verblassender gelber Farbe l.; beim Ansäuern dieser Lsgg. fallen (nach vorübergehender Violettfärbung) Nadeln von Anthroxansäure aus. — Aus einer alkoh., mit Phenylhydrazin versetzten Lsg. der Acetylverb. kristallisieren nach einiger Zeit gelbgrüne, swl. Blätter von

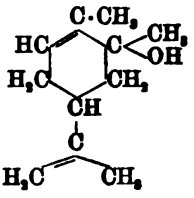
N-Oxyisatinmonophenylhydrason (IV.) aus; F. 220°; l. in verd. Alkali. — Bei 1-stdg. Kochen der mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzten alkoh. Lsg. des Acetylderivats erhält man dagegen das ll. *N-Oxyisatinbisphenylhydrason* (V.); gelbe Nadeln aus Chlf. + Lg.; F. 169°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2339—46. 7/7. [23/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) STELZNER.

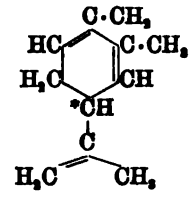
J. Bougault, *Über die Cinnamenylparakonsäure.* Bei der Wiederholung der Verss. von FITTIG u. BATT (LIEBIGs Ann. **331**. 151; C. **1904**. I. 1211) zum Zweck der Darst. von Cinnamenylisokrotonsäure fand Vf., daſs bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure nicht die erwartete S., sondern Cinnamenylparakonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overline{CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, entsteht, wenn man eine Erhitzung dieser S. mit W. vermeidet. F. 145°, swl. in W., Bzl., PAe., wl. in Ä. und Chlf., etwas leichter in k. A. (zu 0,5—0,6%), ll. in h. A., wird aus seiner Lsg. in Sodalsg. durch SS. sofort, aus seiner Lsg. in Natronlauge erst nach Stunden wieder gefällt, d. h. nachdem die entstandene l. Cinnamenylitamalsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, wieder in die unl. Cinnamenylparakonsäure übergegangen ist. Durch Kochen mit W. wird die letztere S. in *Cinnamenylisokrotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, verwandelt, während sie, richtiger die Cinnamenylitamalsäure, in alkal. Lsg. in der Siedehitze beständig ist. Die Cinnamenylparakonsäure fixiert leicht 2 Atome Brom; das Dibromid bildet Kristalle, F. 205° unter Zers., swl. in den üblichen Lösungsmitteln, zers. sich mit sd. Sodalsg. unter B. von NaBr, Benzaldehyd und anderen Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1539—41. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

August Klages, *Über die Reduktion partiell hydrierter Benzole.* Behufs Ergänzung der bei den Styrolen und Styrolenen gesammelten Erfahrungen über die Reduktion der Doppelbindungen (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1721. 2302; C. **1904**. I. 1515; II. 214) hat Vf. sich seit etwa zwei Jahren (vgl. LEMBERT, Dissertation, Heidelberg 1905) auch mit der *Reduktion von Dihydro- und Tetrahydrobenzolen* beschäftigt. Hierüber soll später berichtet werden. Veranlassung zur vorliegenden Mitteilung ist das Erscheinen der Abhandlung von RUPE und LIECHTENHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1119; C. **1906**. I. 1344) über die Einw. von $CH_3 \cdot MgJ$ auf Carvon.

A. Klages u. Fritz Sommer: *Über $\Delta^{1,6,8(9)}$-Menthatriëne und ihre Umwandlung in p-Cymole.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Carvon u. der Zers. des Prod. mit verd. H_2SO_4 haben RUPE und LIECHTENHAN ein jodhaltiges Rohmaterial erhalten, das nach dem Reinigen mit alkoh. KOH und wiederholtem Fraktionieren einen mit Na + Amylalkohol reduzierbaren KW-stoff $C_{11}H_{16}$ lieferte, dem seine Entdecker Formel I. beilegen. Vff. haben aus Carvon und Methylmagnesiumbromid oder -jodid und Zers. der Prodd. mit eiskalter konz. NH_4Cl-Lsg. — wodurch das Auftreten jodhaltiger Verunreinigungen vermieden wurde — das 2-Methylcarveol (II.) dargestellt und dieses alsbald durch Wasserabspaltung in den

I. 

II. 

III. 

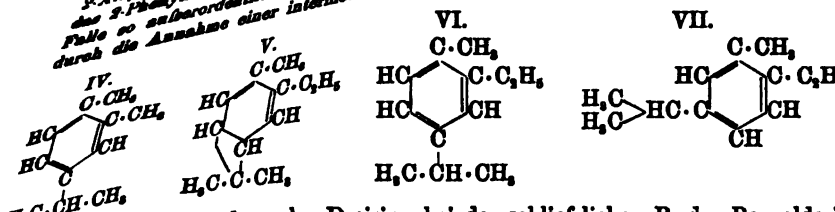
KW-stoff $C_{11}H_{16}$ übergeführt. Für letzteren bevorzugen sie die Formel III. eines

Erhitzen mit HCl in Isatin (II.) über- ... laufen werden:

$C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot OH\\ C\end{matrix}$

dem
Ac
di
(

516 ... Übergangs in 2-Methyl-
... Benzolderivat, bei welcher die durch
... Aktivität verschwindet, tritt
... mit Oxalsäure, vollständiger bei
... Eg.-HCl, ein. — Ganz ebenso verhielt sich das
... 2-Phenylderivat überhaupt nicht mehr gelang,
... 2-Phenylcymol abzuscheiden. — Die in letzterem
... Isomerisation läſst sich am einfachsten
... B. von Trimethylenderivaten erklären. Die



Stelle, an welcher sich dann der Dreiring bei der schlieſslichen B. des Benzolderivates wieder öffnet, ist bei dem 2-Methylmenthatriën ohne Belang, da wegen des symm. Baues des Moleküls hier immer ein 2-Methyl-p-cymol (IV.) entstehen muſs; die Aufspaltung der Trimethylenzwischenphase (V.) des Äthylmenthatriëns kann dagegen entweder zum 2-Äthyl-p-cymol (VI.) oder zum 2-Äthyl-m-cymol (VII.) führen. Um eine Entscheidung treffen zu können, haben Vff. die Synthese der p-Verb. in Angriff genommen.

2-Methyl-$\Delta^{6,8(9)}$-menthadiënol-(2) (*2-Methylcarveol*; II.) entstand in fast quantitativer Menge, als *Carvon* langsam in äth. $CH_3\cdot MgBr$-Lsg. eingetragen und das Gemisch nach 1-stdg. Stehen mittels NH_4Cl zerlegt wurde. Öl von wenig ausgeprägtem Geruch; Kp_{14}. 111°; $D^{20,4}_4$. 0,9471; $n_D^{20,4}$ = 1,4911; $[\alpha]_D^{20,4}$ = +36,08°; Mol.-Refrakt. 50,74. — *2-Methyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthatriën* (III.) bildet sich direkt und mit vorzüglicher Ausbeute, wenn man das Prod. aus Carvon + $CH_3\cdot MgBr$ in auf —5° abgekühlte 40%ige H_2SO_4 unter Turbinieren einflieſsen läſst. Öl; Kp_{15}. 82—83°, Kp_{746}. 197°; $D^{21,1}$. 0,8724; $n_D^{21,1}$ = 1,5000; $[\alpha]_D^{21}$ = +69,12°; Mol.-Refrakt. 49,86; bei wiederholtem Fraktionieren im Vakuum sinkt das Drehungsvermögen. — Durch Erhitzen des Methylcarveols mit wasserfreier Oxalsäure auf 125° entsteht ein inaktives Gemisch von Methylmenthatriën mit viel *2-Methyl-p-cymol* (IV.); letzteres bildet sich allein, wenn man den KW-stoff III. 5 Stdn. mit 2%ig. Eg.-HCl kocht. Dünnfl., ausgesprochen cymolartig riechendes Öl; Kp_{16}. 86—87,5°, Kp_{732}. 198°; $D^{21,1}_4$. 0,8729; $n_D^{21,1}$ = 1,4991; Mol.-Refrakt. 49,79. — Löst sich leicht in der 4-fachen Menge 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 unter B. zweier isomerer *Monosulfosäuren*, von welchen die eine in Form ihres Hydrates fest ist, während die andere ölig bleibt u. durch Absaugen entfernt werden kann. *α-Sulfosäure.* Das *Hydrat* kristallisiert aus wenig W. in Nadeln, die zwischen 86—100° schm. — *Chlorid.* Kristallm. — *Anilid*, $C_{17}H_{21}O_2NS$. Schiefe Prismen aus A.; F. 186—187°. — *β-Sulfosäure.* Öl; auch das *Chlorid* ist ölig, während das *Anilid*, $C_{17}H_{21}O_2NS$, leicht in glasklaren Tafeln vom F. 135—136° erhalten wird. — Bei der Behandlung mit Brom + Aluminium in der Kälte geht das 2-Methylcymol in *Tetrabrom-o-xylol*, $(CH_3)_2C_6Br_4$, vom F. 261° über.

2-Äthyl-$\Delta^{6,8(9)}$-menthadiënol-2 (*2-Äthylcarveol*), $C_{12}H_{20}O$, aus Carvon und $C_2H_3\cdot MgBr$ und Zers. des Prod. mit NH_4Cl; nur schwach riechendes Öl; Kp_{14}. 118,5 bis 119,5°; D^{21}_4. 0,9302; n_D^{21} = 1,4879; $[\alpha]_D^{21}$ = +31,17°; Mol.-Refrakt. 55,73. — *2-Äthyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthatriën*, $C_{12}H_{18}$, durch Zers. der Mg-Verb. mit 30%ig. H_2SO_4 bei —5° dargestellt; dünnfl. Öl von wenig ausgesprochenem Geruch; $Kp_{13,5}$. 100—101°;

D^{18}_4. 0,8859; n_D^{18} = 1,5041; $[\alpha]_D^{18}$ = +86,19°; Mol.-Refrakt. 54,18. — Ging bei 5-stdg. Kochen mit Eg.-HCl in *2-Äthylcymol*, $C_{12}H_{18}$, über; cymolartig riechendes, inaktives Öl; Kp_{19}. 103°, Kp_{754}. 214°; $D^{21,1}_4$. 0,8665; $n_D^{21,1}$ = 1,4965; Mol.-Refrakt. 54,67. — Die *Sulfosäure* scheidet sich beim Zufügen von Eis zum Sulfurierungsgemisch als Öl ab, das bald zu in W. l. Kristallen erstarrt. — Durch Brom + Aluminium wurden die Äthyl- u. Isopropylgruppe abgesprengt, u. es entstand *Pentabromtoluol*, $CH_3 \cdot C_6Br_5$. Nadeln; F. 283°; wl. in A., leichter in h. Bzl. — *2-Phenyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthadiënol-2* (*2-Phenylcarveol*), $C_{16}H_{20}O$, bildet sich, wenn man das Prod. aus Carvon + $C_6H_5 \cdot MgBr$ mit Eis + NH_4Cl zers.; viskoses Öl von schwachem Geruch; Kp_{12}. 159—160°; $D^{15,1}_4$. 1,0156; $n_D^{15,1}$ = 1,5562; $[\alpha]_D^{15,1}$ = +81,42°; Mol.-Refrakt. 71,96. — Führt man das Phenylcarveol mittels HCl-Gas in das Chlorid über u. erhitzt dieses mit Pyridin auf 140°, so entsteht in schlechter Ausbeute ein KW-stoff $C_{16}H_{18}$ (Kp_{11}. 149—150°; $\alpha_D^{18,8}$ = +4,31°), der ebenso wie der aus dem rohen Carbinol u. Oxalsäure bei 120° erhältliche KW-stoff (Kp_{10}. 147—148°; α_D = +2,04°) aus nur wenig *2-Phenyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthatriën* u. viel 2-Phenylcymol besteht. Ersteren KW-stoff gewinnt man annähernd frei von Isomeren, wenn man das Prod. aus Carvon + $C_6H_5 \cdot MgBr$ mit eiskalter 30%ig. H_2SO_4 zerlegt. Öl; Kp_{12}. 152 bis 153°; $D^{18,8}_4$. 0,9882; $n_D^{18,8}$ = 1,5631; $[\alpha]_D^{18,8}$ = +110,2° (nimmt beim Fraktionieren erheblich ab; meist erhält man nur Gemische mit 80—90° Drehung); Mol.-Refrakt. 69,02. — Die Isomerisation zum inaktiven *2-Phenyl-p-cymol*, $C_{16}H_{18}$, wird durch 5-stdg. Kochen mit 1%ig. Eg.-HCl leicht erreicht; stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; Kp_{14}. 153—154°, Kp_{752}. 268°; $D^{18,8}_4$. 0,9822; $n_D^{18,8}$ = 1,5670; Mol.-Refrakt. 69,47. — Die mit 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 dargestellte *Sulfosäure* verwandelte sich an feuchter Luft in Kristalle des Hydrats. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2306—15. 7/7. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

William Augustus Tilden u. **Frederick George Shepheard**, *Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf d-Limonennitrosochlorid.* Die α- u. β-Nitrosochloride wurden gesondert untersucht, lieferten jedoch Prodd. gleicher Zus. Aus dem β-Nitrosochlorid (15 g) entsteht mit Methylmagnesiumjodid (3,5 g Mg, 25 g CH_3J) eine *Verb.*, $C_{20}H_{32}ON_2Cl_2$. Farblose Kristalle aus A. F. 150°. $[\alpha]_D$ = +130,5°, unl. in Alkali u. SS.; sll. in Ä., Chlf., Bzl.; swl. in A. Wird von sd. wss. Kalilauge nicht verändert. Alkoh. KOH spaltet HCl ab. Aus dem α-Nitrosochlorid entsteht eine isomere *Verb.* $C_{20}H_{32}ON_2Cl_2$, vom F. 42°. $[\alpha]_D$ = +213°. Beide Verbb. sind also aus dem bimolekularen Nitrosochlorid, $(C_{10}H_{16}ONCl)_2$, durch Abspaltung eines Atoms Sauerstoff entstanden. Die α-Verb. liefert mit der gleichen Menge PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur eine *Verb.* $C_{20}H_{32}N_2Cl_4$. Faserige Kristalle aus Eg. F. 139°. $[\alpha]_D$ = +220° in Chlf., unl. in Alkalien u. SS., l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Verb. aus dem β-Nitrosochlorid liefert eine analoge *Verb.* vom F. 164°, die aber leicht HCl abspaltet. Führt man die HCl-Abspaltung durch Kochen mit A. zu Ende, so entsteht eine *Verb.* $C_{20}H_{30}N_2Cl_2$. Nadeln vom F. 148°. $[\alpha]_D$ = +134,8° in Chlf. Die entsprechende *α-Verb.* bildet Prismen aus A. F. 113°. $[\alpha]_D$ = +206,5°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 162. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 920—23. Juni. London. Royal College of Science.) POSNER.

G. Bruni und **A. Contardi**, *Über die doppelte Umsetzung zwischen Alkoholen und zusammengesetzten Estern.* Die früheren Arbeiten über den Umsatz:

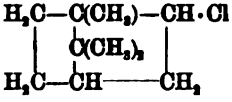
$$R_1A + R_2OH \rightleftharpoons R_1OH + R_2A$$

werden zusammengestellt und durchgesprochen. Die Vff. suchen, das Gleichgewicht bei dem Umsatz von beiden Seiten her zu erreichen. Sie arbeiten zu dem Ende mit einem System, das bei der Rk. homogen bleibt, und das eine sichere quanti-

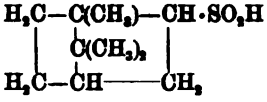
tative Analyse erlaubt. Sie verwenden *Menthol*, dessen Ester wesentlich stärker drehen als die Muttersubstanz, und inaktive Äthylester. Mit Äthylacetat und Benzoat ist keine Umsetzung zu bemerken, wohl aber mit Oxalat und Malonat. Doch können bei diesen beiden Umsetzungen gemischte Ester entstehen. Darum werden die quantitativen Messungen mit *Acetessigester* angestellt. $[\alpha]_D^{20}$ für Menthol in Acetessigester ist $-47{,}25°$, $[\alpha]_D^{20}$ für Menthylacetacetat in A. ist $-64{,}63$. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Rk. statt, bei 100° stellt sich in etwa einem Tag das Gleichgewicht her, bei 80° geht die Rk. sehr langsam; nach 155 Stunden wird das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Das Gleichgewicht scheint von der Temperatur unabhängig zu sein. Die Verff. versuchen, ihre Messungen nach der Formel für eine Rk. zweiter Ordnung zu berechnen, doch ohne Erfolg. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 637—44. 2/6.) W. A. Roth-Greifswald.

W. Borsche u. W. Lange, *Über Thioborneol und einige andere schwefelhaltige Derivate des Kampfans.* Im Anschluſs an ihre Arbeit über Hexahydrobenzolsulfosäure und -thiophenol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 392; C. **1906**. I. 840) haben Vff. analoge Verss. in der Kampfanreihe angestellt. Sie führten *Pinenhydrochlorid* (I.) in das Mg-Derivat (vgl. Houben, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3695; **38**. 3799; C. **1902**. II. 1458; **1906**. I. 32; Hesse, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1127; C. **1906**. I. 1423) und dann mit SO_2 in die *Kampfan-2-sulfinsäure* (II.) über. Abweichend von der Hexahydrobenzolverb. lieſs sich letztere nicht mit $KMnO_4$ zur Sulfosäure oxy-

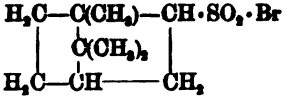
I.



II.

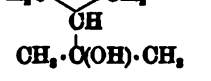


III.

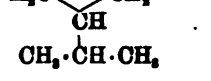


dieren. Bei der Einw. von Brom auf das Na-Salz der Sulfinsäure entstand zwar glatt das *Kampfan-2-sulfobromid* (III.), aber bei der Verseifung gab auch dieses eine S., die um 1 Mol. H_2O reicher war als die erwartete S. $C_{10}H_{17}\cdot SO_2H$. — Vff. bezeichnen die so gewonnene Verb. vorläufig als *Kampfanhydratsulfosäure*, da es noch unentschieden ist, ob ihr die Formel IV. oder V. zukommt. — Mit Sn + HCl läfst sich das Sulfobromid ziemlich glatt zum *Kampfan-2-sulfhydrat* [*Thioborneol* (VI.)] reduzieren, das man jedoch bequemer auf dem von Wuyts und Cosyns (Bull. Soc.

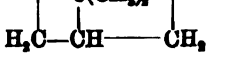
IV.



V.



VI.



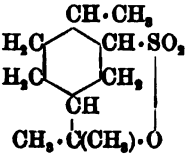
Chim. Paris [3] **29**. 689; C. **1903**. II. 564) angegebenen Wege aus Kampfylmagnesiumchlorid und Schwefel gewinnt. Das gut kristallisierende, aber recht veränderliche Merkaptan geht durch Alkylierung und Anlagerung von Alkyljodiden in sehr charakteristische *Dialkylkampfylsulfoniumjodide* über.

Die *Darst. von Kampfylmagnesiumchlorid* (I.) gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man 172 g durch Vakuumdestillat. gereinigtes Pinenhydrochlorid in 100 ccm Ä. l. u. auf dem Wasserbade mit 24 g mit Hilfe von Bromäthyl frisch angesätztem Mg kocht. — Zur Umwandlung in *Kampfan-2-sulfinsäure* (II.) sättigt man die gekühlte Fl. mit SO_2, fügt Eis hinzu, zerlegt mit 25%ig. H_2SO_4, hebt die äth. Schicht ab und schüttelt wiederholt mit 10%ig. KOH durch. Im Ä. verbleiben dann die neutralen Nebenprodd.; beim Behandeln derselben mit Wasserdampf gehen zunächst

Borneol und unverändertes Chlorkampfan über; dann folgt langsam *Dikampfyl* (gefiederte Kriställchen; F. 83°), und im Rückstande hinterbleibt eine nicht kristallisierende Substanz, die vielleicht *Dikampfylsulfoxyd*, $(C_{10}H_{17})_2SO$, ist. — Die aus der alkal. Lsg. durch verd. H_2SO_4 fällbare Kampfansulfinsäure ist ein im Eis-Kochsalz-Gemisch gelatinierender Sirup, der sich beim Aufbewahren langsam zers., schwerer als W. und darin wl. ist. Das K-Salz ist in W. ll., das Na-Salz, $C_{10}H_{17}SO_2Na$, kristallisiert. — Erwärmt man die Sulfinsäure mit CH_3J in alhoh. $NaOC_2H_5$-Lsg., so geht sie in *Methylkampfylsulfon*, $C_{10}H_{17}\cdot SO_2\cdot CH_3$, über; Blättchen aus Ä., Nadeln aus sehr verd. A.; F. 57—58°. — Mit Chinonen vereinigt sich die Sulfinsäure zu Dioxyarylsulfonen; so entsteht mit Benzochinon in w. W. das *1,4-Dioxyphenylkampfylsulfon*, $C_{10}H_{17}\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)_2$; Kriställchen aus Bzl. oder Eg., F. 186 bis 187°. — *Kampfylsulfobromid* (III.) bildet sich fast quantitativ beim Zufügen von Brom zur eisgekühlten, wss. Lsg. des Na-Salzes der Sulfinsäure als schweres Öl, das frisch dargestellt fast geruchlos ist, aber bald infolge partieller Zers. nach SO_2 riecht; bei der Dest., auch im Vakuum, zerfällt es unter SO_2- und HBr-Entw.; das Kondensat erstarrt kristallinisch, ist aber nicht einheitlich. — Durch Einleiten von NH_3 in die Ä.-Lsg. des Bromids erhält man *Kampfylsulfamid*, $C_{10}H_{17}\cdot SO_2\cdot NH_2$; Kristalle aus Bzl. + Lg.; F. 122—123°. — Das bei der Reduktion des Bromids mit Sn + HCl resultierende Prod. zerfiel bei der Dest. mit Wasserdampf in einen halbfesten, flüchtigen und einen festen, nicht flüchtigen Anteil. Ersterer spaltet sich beim Fraktionieren für sich in einen fl. bleibenden Vorlauf, in einen bei 205—215° sd., bald erstarrenden Anteil, der sich als *Thioborneol* (VI.) erwies, und einen nicht unzers. destillierbaren Rückstand von Kampfyldisulfid. — Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Prodd. liefs sich durch A. eine Verb. der Zus. $C_{15}H_{26}S$ extrahieren, die Vff. als *Verb. von Kampfyldisulfid mit Kampfan*, $(C_{15}H_{26}S)_2 = C_{20}H_{34}S_2 + C_{10}H_{18}$, auffassen. Blättchen aus A.; F. 121—122°. — Trägt man in eine eisgekühlte, äth. Kampfylmagnesiumchloridlsg. langsam Schwefelpulver ein, erwärmt nach Ablauf der unter Temperatursteigerung eintretenden Rk. noch einige Zeit u. zerlegt dann mit verd. HCl, so enthält die äth. Schicht ein Gemisch, dessen mit Dampf leichter flüchtige Anteile aus Thioborneol bestehen, während die schwerer flüchtigen Stoffe als Kampfyldisulfid und Dikampfyl erkannt wurden. — Das Thioborneol riecht bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, und zwar zugleich kampfer- und merkaptanartig; fast unl. in W., sll. in Alkalilaugen u. organischen Solvenzien; aus verd. A. erhält man es als klebrige Kristallmasse, die, ohne einen scharfen F. zu zeigen, bei etwa 50° fl. geworden ist. Mit $HgCl_2$ in A. liefert das Merkaptan die Verb. $C_{10}H_{17}\cdot S\cdot HgCl$ als weifses Pulver, das sich oberhalb 300° zers., ohne zu schm.; Pb-Acetat fällt das Bleisalz, $(C_{10}H_{17}\cdot S)_2Pb$, in glänzenden gelben Kriställchen. — Der Luftsauerstoff oxydiert Thioborneol zu alkaliunl. *Dikampfyldisulfid*, $[C_{10}H_{17}\cdot S—]_2$; Kristallflocken aus wss. A.; F. 121°. — Zur Gewinnung des *Methylkampfylsulfids*, $C_{10}H_{17}\cdot S\cdot CH_3$, kochten Vff. das aus $C_{10}H_{17}\cdot MgCl$ und Schwefel entstehende Rohprod. 1 Tag mit CH_3J, zers. dann mit Eis + verd. HCl und fraktionierten den ätherlöslichen Teil des entstehenden Gemisches im Vakuum. Die Hauptfraktion (Kp_{16}. 105—120°) lieferte dann den Thioäther als gelbes, widerlich riechendes Öl vom Kp_{16}. 110—115° in befriedigender Menge. — Bei 4-stdg. Erwärmen mit W. + CH_3J ging das Öl in *Dimethylkampfylsulfoniumjodid*, $(C_{10}H_{17})S(CH_3)_2\cdot J$, über; geruchlose Platten aus W.; F. 148—148,5°; zerfällt beim Umlösen aus W. partiell in Sulfid und Alkyljodid; mit Ag_2O bildet sich das hygroskopische, stark alkal. *Hydroxyd*; Blättchen; F. 140—141°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{22}S)_2PtCl_6$. Braune, kugelige Kristallaggregate; F. 142—143°.

Das K-Salz, $C_{10}H_{18}(OH)\cdot SO_3K$, der *Kampfanhydratsulfosäure* (IV. oder V.) wurde durch Oxydation von K-Kampfansulfinat mit $KMnO_4$, sowie durch 1-tägiges Erwärmen des Kampfansulfobromids mit 10%ig. KOH gewonnen. Schuppen oder

Nadeln aus A., die bei 125° kein W. verlieren. — Mit PCl_5 läßt sich nur das Hydroxyl des Schwefelsäurerestes, nicht aber auch das alkoh. Hydroxyl durch Cl ersetzen; die Möglichkeit, ein gechlortes Sulfochlorid, $C_{10}H_{18}Cl \cdot SO_2Cl$, darzustellen, und dieses durch Reduktion in ein Merkaptan, $C_{10}H_{19} \cdot SH$, der Menthonreihe umzuwandeln, war mithin nicht gegeben. — Zu mit Lg. überschichtetem, trocknem, kampfanhydratsulfosaurem Kalium wurde PCl_5 in kleinen Mengen hinzugefügt, 1 Stde. erwärmt und mit Eiswasser zersetzt. Das *Kampfanhydratsulfochlorid*, $C_{10}H_{18}(OH) \cdot SO_2 \cdot Cl$, hinterblieb dann beim Verdunsten des Lg. in Kristallen vom F. ca. 95°, die sich weder durch Umlösen, noch durch Dest. im Vakuum weiter reinigen ließen. — Bei der Reduktion mit Sn + HCl ergab das Chlorid, neben fl., mit Wasserdampf flüchtigen Prodd., eine Verb. $C_{10}H_{18}O_2S$, in der ein intramolekulares (VII.), vielleicht aber auch ein intermolekulares (VIII.) *Anhydrid der Kampfanhydratsulfosäure* vorliegt. Kriställchen aus Methyl- oder Äthylalkohol;

VII. 

VIII.

F. 163°; unl. in W. und k., verd. KOH; wird durch mehrstündiges Erwärmen mit Ätzkali zu kampfanhydratsulfosaurem Salz aufgespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2346—56. 7/7. [25/6.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

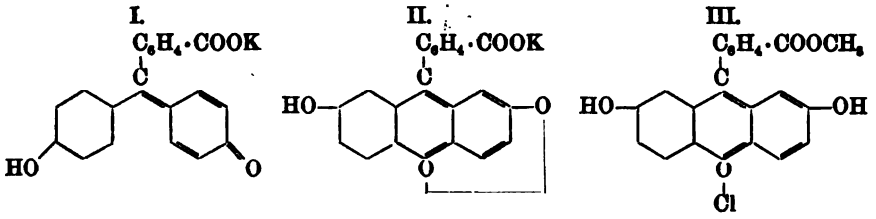
E. Jungfleisch und **H. Leroux**, *Über einige Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 241.) Nachzutragen ist folgendes. *α-Paltreubylacetat*, klinorhomische Prismen, 0,8018 : 1 : ?, $\gamma = 121°$. — *β-Paltreubylacetat*, klinorhombische Prismen, 1,4687 : 1 : 4,4930. Die Chloroformlsg. des *Paltreubins* färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 braun. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 5—16. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Arthur G. Green und **Percy R. King**, *Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphtaleïnsalze.* In einer früheren Abhandlung haben sich bereits GREEN und PERKIN (J. Chem. Soc. London **85**. 398; C. **1904**. I. 1443) gegen die Ansicht ausgesprochen, daß die Färbung der Salze von Phenol- u. Hydrochinonphtaleïnen auf das Vorhandensein von dissociierten Ionen in den Lsgg. zurückzuführen ist, und diesen Salzen die chinoiden Formeln I. und II. beigelegt. Demgegenüber halten R. MEYER u. SPENGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1318; C. **1905**. I. 1495) jedoch an der früheren Auffassung MEYERS fest, nach welcher die gefärbten Phtaleïnsalze Laktonderivate sein sollen; als Ursache der Färbung sehen sie jetzt jedoch nicht mehr die Ionisation an, vielmehr finden sie eine Erklärung für das Auftreten der Farbenerscheinungen in dem Vorliegen von „*Halochromie*", bezw. in dem Vorhandensein einer „*Carboniumvalenz*". Vff. erklären offen, daß sie auf Grund der bisher vorliegenden Arbeiten BAEYERS sich noch keine Vorstellung darüber haben machen können, wie sich die Gruppe C∼O von C—O unterscheiden soll, und glauben nach wie vor, daß das Fehlen oder Vorhandensein der Färbung durch Unterschiede in der Konstitution bedingt sei. — Es ist ihnen dann auch in der Tat gelungen, *gefärbte Estersalze von Phenol- und Hydrochinonphtaleïnen* darzustellen, die allerdings weit weniger beständig u. vor allem viel leichter verseifbar sind als die analogen Fluoresceïnsalze. — Hiernach existieren nur noch graduelle Unterschiede zwischen Phenol- und Hydrochinonphtaleïnen einerseits und Resorcinphtaleïnen andererseits: Bei allen dreien zeigt sich die Erscheinung der Tautomerie; bei ersteren ist die Lakton-, bei letzteren die chinoide Form begünstigt.

Wie schon R. MEYER und SPENGLER andeuteten, wird durch alkal. Medien die Alkylierung des Phenolhydroxyls, durch neutrale oder saure Medien die Alky-

lierung des Carboxylhydroxyls begünstigt; Vff. stellten die gesuchten chinoiden Estersalze deshalb in der Weise her, daſs sie in alkoh. HCl, eventuell noch unter Zusatz eines stark wasserentziehenden Mittels, arbeiteten oder mit Dimethylsulfat alkylierten. — Erhitzt man eine alkoh. Lsg. von *Phenolphtaleïn* mit H_2SO_4 oder unter Einleiten von HCl-Gas, so färbt sie sich orange und liefert beim Eingieſsen in W. einen rosenroten Nd.; blieb das Gemisch stehen, so wurde die Fällung allmählich weiſs. — Weit vollständiger wird die Alkylierung bei kurzem Kochen mit Dimethylsulfat; hierbei bildet sich eine dunkelrote Fl., die dem chinoiden Methylester in Form seines Sulfats oder Methylsulfats enthält. Verdünnt man sie mit Chlf. u. bringt einen Tropfen auf Filtrierpapier, so entsteht ein roter Fleck, dessen Farbe sich unter der Einw. von NH_3-Dämpfen in Orange umändert (B. des freien Esters), sich aber mit HCl wieder herstellt. Leider gelang die Entfernung des überschüssigen Dimethylsulfats nicht ohne gleichzeitige Verseifung des Phtaleïnesters. — Vff. leiteten nunmehr in eine mit $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ gesättigte, methylalkoh. Phenolphtaleïnlsg. HCl-Gas ein und gossen dann die dunkelrote Lsg. in dünnem Strahl in eiskaltes, schwach angesäuertes W. ein. Hierbei fiel ein scharlachroter, voluminöser Nd. aus, der, zwischen Fliefspapier abgepreſst, bei der ZEISELschen Methoxylbestimmung annähernd (4,1 statt 4,5% CH_3) den auf die Formel $C_{19}H_{18}O_3 \cdot COOCH_3$ berechneten Wert ergab. — Der demnach vorliegende *chinoide Phenolphtaleïnmethylester* (Formel analog I.) ist sehr zersetzlich; bei 12-stdg. Einw. von W. oder kurzer Berührung mit A. entfärbt er sich vollständig; beim Trocknen im Vakuum wird er, unter Veränderung der Farbe von dunkelrot in rosenrot, bereits zur Hälfte verseift. Wss. Sodalsg. l. ihn mit der bekannten Rotfärbung klar auf und scheidet dann auf Säurezusatz farbloses Phenolphtaleïn ab; hierdurch ist bewiesen, daſs sich kein Laktonester gebildet hatte.

Der *chinoide Hydrochinonphtaleïnmethylester* ist weit leichter erhältlich; als in eine Lsg. des Phtaleïns in 5 Tln. Methylalkohol $^1/_2$ Stde. HCl-Gas eingeleitet worden war, hatte sich nach 12-stdg. Stehen das *Chlorid* (III.) als dunkelrote



Kristallmasse abgeschieden, die in Ä. unl., in W. aber mit rötlicher Orangefarbe etwas l. war. In trocknem Zustande ist das Chlorid stabil, u. auch beim Kochen mit W. wird es nur langsam verseift; mit wss. Alkalien bilden sich die violetten Lsgg. der Hydrochinonphtaleïnsalze. Bei 215—220° schm. das Chlorid unter Entw. von CH_3Cl und HCl und unter Zurücklassung von Hydrochinonphtaleïn. — Das analog konstituierte *salzsaure Salz des Hydrochinonphtaleïns*, $C_{20}H_{13}O_5Cl$, bildet sich leicht beim Einleiten von HCl in eine w. Eg.-Lsg. des Phtaleïns; beim Erkalten fällt es in glitzernden, roten Kristallen aus, die in Berührung mit W., A. oder alkoholhaltigem Ä. sich momentan entfärben. — Der *freie chinoide Methylester des Hydrochinonphtaleïns* scheidet sich als dunkelschokoladenbrauner Nd. ab, wenn man zur eiskalten, wss. Lsg. des Chlorids Na-Dicarbonat oder -Acetat hinzufügt. Jedoch schon während des Trocknens hatte sich das Prod. etwa zur Hälfte verseift; beim Lösen in A. entstand eine tief grüne, sich bald rot färbende Fl. Beim Behandeln mit HCl bildete sich das Chlorid zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2365—71. 7/7. [18/6.] Leeds. Univ.) STELZNER.

R. Stoermer, *Synthese von Aldehyden und Ketonen aus asymmetrisch disubstituierten Äthylenglykolen u. deren Äthern.* (Mitarbeiter: **E. Schenck zu Schweinsburg, Fr. Sibbern-Sibbers u. P. Riebel.**) Die vor kurzem erschienenen Veröffentlichungen von BÉHAL u. SOMMELET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31.** 300; C. **1904.** I. 1133), FOURNEAU u. TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **140.** 1458. 1595; **141.** 662; C. **1905.** II. 235. 237. 1628), KLAGES u. KESSLER (S. 53), sowie PAAL u. WEIDENKAFF (S. 242) über zum Teil den gleichen Gegenstand, veranlassen Vf., über eine Reihe von Verss. zu berichten, die allerdings noch nicht völlig abgeschlossen sind. Der leitende Gedanke war, *Phenoxy-* u. *Äthoxyessigester* mit Hilfe von Alkylmagnesiumsalzen in *Glykoläther* zu verwandeln, diese zu verseifen u. die *Glykole* dann durch Wasserabspaltung in *Aldehyde* zu verwandeln. Hierbei zeigte sich, daſs die Glykoläther zwar leicht zu erhalten sind, die Überführung derselben in die Aldehyde aber sehr ungleich verläuft, u. zwar bei den Äthylderivaten meist sehr leicht, bei den Phenylverbb. dagegen mit nur geringer Ausbeute. Glücklicherweise lieſsen sich jedoch die bequemer u. billiger darstellbaren Phenoxyverbb. durch Erhitzen mit alkoh. KOH unter Druck in die reaktionsfähigeren Äthoxy- und Oxyverbb. umwandeln, so daſs eine groſse Reihe neuer Aldehyde bequem zugänglich gemacht werden konnte. — Wurde das $C_6H_5 \cdot MgBr$ durch $(CH_3)^4C_6H_4 \cdot MgBr$ ersetzt, so entstanden an Stelle der Carbinole ungesättigte Verbb., z. B. $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot O \cdot C_6H_5$, die dann über die Äthoxyanalogen ebenfalls in Aldehyde, z. B. $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CHO$, überzuführen waren. — Die Einw. des alkoh. Kalis war aber auch hier von einer partiellen Reduktion der Äthylenverb. zum Äthanderivat begleitet (vgl. STOERMER, BIESENBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 1958; C. **1905.** II. 132). — Das asymm. Diphenyläthylenglykol, das PAAL und WEIDENKAFF aus Glykolsäureester + $C_6H_5 \cdot MgBr$ synthetisierten, lieſs sich leichter aus Benzoylcarbinol gewinnen:

$$C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot OH + 2C_6H_5 \cdot MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Da es gleichzeitig gelang, die Darst. dieses Ketonalkohols erheblich zu verbessern, so war es möglich, mit seiner Hilfe eine Reihe von Alkylaryläthylenglykolen zu erhalten, die ihrerseits mehrere, bisher schwer zugängliche Verbb. vom Typus des Hydratropaaldehyds, $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CHO$, nunmehr leicht darstellbar machten. — Bei der Einw. von Alkylmagnesiumsalzen auf Benzoylcarbinol bilden sich gleichzeitig *dimolekulare Oxyde* von gelber Farbe, die von Disulfit nicht verändert werden, sich aber beim Erhitzen mit angesäuertem W. auf 180° fast glatt in die zugehörigen Aldehyde umwandeln:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH_2-O-C(CH_3) \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot (CH_3)C\text{——}O-CH_2 \end{array} \longrightarrow 2\begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>CH \cdot CHO.$$

Der Phenylpropylenglykolphenyläther aus α-Phenoxypropionsäureester und $C_6H_5 \cdot MgBr$, der mit alkoh. KOH das asymm. Diphenylaceton liefern sollte, gab hierbei ein schwer trennbares Gemisch, in welchem jedoch die Äthoxyverb. und auch das schön kristallisierende Diphenylpropylenoxyd, $(C_6H_5)_2\overset{\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}{C\text{——}CH} \cdot CH_3$, nachweisbar waren, das sich unter gewöhnlichem Druck, ohne Umlagerung zu erleiden, destillieren läſst. — Schlieſslich wurden die gesuchten Propylenglykole aus Milchsäureester und Arylmagnesiumsalzen ohne Schwierigkeit erhalten, und es zeigt sich, daſs die Mg-Verbb. zum Teil schon bei der Zers. in die erwarteten Diarylketone übergehen.

Den *asymm. Diphenyläthylenglykolphenyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, erhält man mit 71% Ausbeute aus *Phenoxyessigester*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, u. $C_6H_5 \cdot MgBr$;

rhombische Kristalle aus Ä. oder A.; F. 101°. — Entstand auch aus *Phenoxyacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$ u. $C_6H_5 \cdot MgBr$. — Erhitzt man 15 g des Äthers mit 4,5—6 g Ätzkali u. 30 ccm A. 20 Stunden auf 200—220°, so erhält man ca. 2 Tle. *asymm. Diphenyläthylenglykoläthyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, auf 1 Teil des *freien Glykols*, $C_{14}H_{14}O_2$. Das Äthylderivat ist ein in Lg. l. Öl vom Kp_{16}. 205—206°, während das Glykol in k. Lg. unl. Nadeln vom F. 122° bildet. — Durch Erhitzen mit alkoh. KOH läßt sich das Glykol teilweise in den Äthyläther überführen; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat liefert es die *Diacetylverb.*, $(C_6H_5)_2C(O \cdot COCH_3) \cdot CH_2(O \cdot COCH_3)$; rhombische Täfelchen aus A.; F. 145,5°. — Während die Äthoxyverb. auch nach 8-stünd. Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 nur zu $^2/_3$ in *Diphenylacetaldehyd*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$, übergegangen war, erwies sich die gleiche Rk. bei dem freien Glykol schon nach 4 Stunden als beendet. Für den Aldehyd sind das bei 162° schm., in h. A. ll., in W. und Ä. wl. *Semicarbason*, $C_{15}H_{15}ON_3$, sowie das *Oxim* (F. 120°) charakteristisch. — Beim Erhitzen für sich liefert das Diphenyläthylenglykol gleichfalls etwas Aldehyd, zum Teil spaltet es sich aber in *Formaldehyd* und *Benshydrol*, $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$, das dann in *Bensophenon* und *Diphenylmethan* zerfällt. — Zur *Darst. des Benzoylcarbinols*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$, digeriert man ω-Bromacetophenon zunächst mit k. alkoh. K-Acetatlsg. und erwärmt erst, nachdem bereits viel KBr ausgefallen ist, $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade. Das beim Eingießen des Produkts in Wasser ölig ausfallende Carbinolacetat erstarrt innerhalb 24 Stunden kristallinisch; es wird durch Kochen mit Wasser + $BaCO_3$ verseift; das freie Carbinol wird durch Einstellen der Lösung in Eiswasser abgeschieden und aus Lg. umkristallisiert. — Bei der Einwirkung von ätherischer $C_6H_5 \cdot MgBr$-Lsg. bleibt viel Benzoylcarbinol unverändert, das als Bisulfitverb. entfernt wird. Das entstandene Diphenyläthylenglykol zeigte die oben angegebenen Eigenschaften. — Aus p-Tolylmagnesiumbromid u. Phenoxyessigester bildeten sich ca. 65% *Phenoxydi-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot OC_6H_5$; Nadeln; F. 122°; zwl. in A., zll. in Lg., ll. in Ä. — Wird von alkoh. KOH erst bei 12-stünd. Erhitzen auf 240° ziemlich vollständig unter Abspaltung von Phenol zerlegt. Die alkaliunl. Anteile des Prod. bestanden aus etwa gleichen Mengen *asymm. Di-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH_2$ (lichtbrechende Fl.; Kp_{20}. 186°) und *Äthoxydi-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot OC_2H_5$ (Öl; Kp_{20}. 209°; Ausbeute 46%). — Mit H_2SO_4 liefert letzteres auch bei langem Kochen nur kleine, mit 20%ig. HCl dagegen schon bei 4-stündigem Erhitzen reichliche Quantitäten (ca. 50%) *Di-p-tolylacetaldehyd*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CHO$, der über die Bisulfitverb. rein zu erhalten ist. Schwach riechendes Öl; Kp_{26}. 213°. — *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$. Nadeln aus verd. A.; F. 126,5°; ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg. — *Semicarbason*, $C_{17}H_{19}ON_3$. Nadeln aus A.; F. 185°; ll. in Ä., Bzl., A.; wl. in PAe., Lg. — Aus $o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ u. Phenoxyessigester entsteht im Gegensatz zur p-Verb. in n. Weise das Carbinol, doch ist die Ausbeute gering. *Di-o-tolylphenoxymethylcarbinol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$. Nadeln; F. 130°; zll. in Lg., Bzl., Ä., h. A.

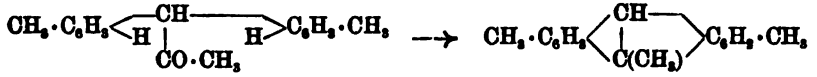
Die Gewinnung des *asymm. Dimethyläthylenglykolphenyläthers* (*Dimethylphenoxymethylcarbinols*), $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, vollzog sich ganz wie die des analogen Diphenylderivats. Ausbeute 70% der Theorie. Süßlich riechendes Öl; Kp_{15}. 119°, Kp_{760}. 231°; ll. in organischen Solvensien. — *Phenylurethan*, $(CH_3)_2C(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$. Nadeln aus verd. A.; F. 70°. — Erhitzt man die Phenolverb. mit alkoh. KOH auf 200°, so entsteht der *Äthyläther*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, als pfefferminzartig riechendes Öl vom Kp. 127—129°. Die gleiche, in W. zl., in organischen Mitteln sll. Substanz wurde auch aus *Äthoxyessigester* und $CH_3 \cdot MgJ$ gewonnen; bei $^1/_2$-stünd. Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 liefert sie in guter Ausbeute den *Isobutyraldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot CHO$, dessen *Semicarbason*, $C_6H_{11}ON_3$, farnkrautähnliche, bei 125,5° schm. Blättchen bildet. — Der *Phenyl-* u. *Äthyläther des asymm. Diäthyl-*

äthylenglykols, $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OC_6H_5$ (bezw. OC_2H_5), wurden in analoger Weise mittels $C_2H_5\cdot MgJ$ in guter Ausbeute erhalten. Der bei 259—260° sd. Phenyläther bildet ein *Phenylurethan*, $C_{19}H_{22}O_3N$, das aus Lg. in büschelförmigen, bei 98° schm. Nadeln kristallisiert. — Der *Diäthylacetaldehyd*, $(C_2H_5)_2CH\cdot CHO$ (Kp. 117—119°), ließ sich in guter Ausbeute durch 1-stünd. Kochen des Äthoxycarbinols mit 20%ig. H_2SO_4 gewinnen.

Fügt man eine äth. $CH_3\cdot MgJ$-Lsg., ohne zu kühlen oder die Ätherdämpfe zu verdichten, zu gepulvertem Benzoylcarbinol, zers. nach 12-stünd. Stehen mit Eiswasser + Essigsäure, extrahiert mit Ä. und entfernt das unverändert gebliebene Keton mit $NaHSO_3$, so erhält man ein gelbliches Öl, dem man das *asymm. Methylphenyläthylenglykol*, $(CH_3)(C_6H_5)CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, durch W. entziehen kann. Nadeln aus Lg. + Ä.; F. 44,5°; Kp_{25}. 158—160°; ll. in W., A., Ä., wl. in Lg. Ausbeute nur 7,5%. — *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{16}O_3$ + H_2O. Nadeln aus Ä. + Lg.; zerfließt beim Trocknen zu einem Öl. — Beim Kochen mit verd. HCl oder 20%ig. H_2SO_4 geht das Glykol zu $^2/_3$ in *Hydratropaaldehyd*, $(CH_3)(C_6H_5)CH\cdot CHO$, und zu $^1/_3$ in das *Methylphenyläthylenglykolanhydrid*, $(C_6H_5)(CH_3)C<\begin{matrix}CH_2-O\\O-CH_2\end{matrix}>C(CH_3)(C_6H_5)$, über. Letzteres stellt auch das im W. unl. Hauptprod. bei der Bereitung des Glykols dar (Ausbeute 25%). Strohgelbes, geruchloses Öl; Kp_{15}. 194°. Durch 3-stünd. Erhitzen von 10 g desselben (oder auch des Glykols) mit 25 ccm W. und 6 Tropfen kons. HCl in Rohr auf 180° bildete sich ein Öl, das zu $^3/_4$ aus Hydratropaaldehyd bestand. — Diese Arbeitsmethode hat sich auch für die Gewinnung anderer Aldehyde bewährt, nur mußte bei den Äthoxycarbinolen etwas mehr HCl angewendet werden. — *asymm. Äthylphenyläthylenglykol*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, bildet sich aus Benzoylcarbinol u. $C_2H_5\cdot MgJ$, neben dem *Anhydrid*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C<\begin{matrix}CH_2-O\\O-CH_2\end{matrix}>C\cdot(C_2H_5)(C_6H_5)$. Läßt man die Alkylmagnesiumsalzlsg. zum Carbinol hinzufließen, so erhält man 15,4% Glykol neben 29,8% Oxyd, im umgekehrten Falle dagegen 9,4% Glykol und 41,2% Oxyd; für die spätere Umwandlung in den Aldehyd ist das nach letzterem Verf. gewonnene Gemisch vorzuziehen; die Trennung von Glykol und Oxyd wird auch hier mittels W. erreicht. Das Glykol kristallisiert in Nadeln; F. 56°; Kp_{20}. 158—161°; ll. in Ä., A., W., wl. in PAe. — Das bimolekulare Oxyd ist ein gelbes, dickes, geruchloses Öl vom Kp_{20}. 221—223°; schwer flüchtig mit Wasserdampf; in organischen Solvenzien ll., in W. unl. — Der *α-Phenylbutyraldehyd*, $C_2H_5\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHO$, wurde aus dem oben erwähnten Gemisch mittels sehr verd. HCl bei 180° gewonnen; dünnfl., stark und angenehm riechendes Öl; Kp_{15}. 104—106°, Kp_{760}. 211°; das *Oxim* blieb ölig. — Das *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$, ließ sich direkt aus der Bisulfitverb. durch Hinzufügen von Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat erhalten; kristallinische, bei 155° schm. M.; ll. in h. A., wl. in k. Ä., Bzl.

Der *asymm. Diphenylpropylenglykolphenyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot OC_6H_5$, bildet sich leicht aus *α-Phenoxypropionsäureester*, $CH_3\cdot CH(OC_6H_5)\cdot COOC_2H_5$ und $C_6H_5\cdot MgBr$. Kristalle aus verd. A.; F. 136°; ll. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., schwerer in A. — Mit alkoh. KOH entstand bei 220° *Diphenylpropylenoxyd*, $(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}O\\\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. Nadeln aus Lg.; schm. bei 67° und dest. oberhalb 300° unter geringer Zers., aber ohne Umlagerung in das isomere Keton; sll. in Ä., Bzl., A., Chlf; schwerer in Lg., PAe.; wl. in W. — Beim Schütteln mit kons. HCl entsteht ein öliges, aromatisch riechendes *Chlorhydrin*, $C_{15}H_{15}OCl$, das beim Kochen mit KOH das Oxyd regeneriert, — Erhitzt man die die Äthoxyverb. enthaltenden Fraktionen des beim Verseifen des Glykolphenyläthers mit alkoh. KOH resultierenden Prod. mit W. + einigen Tropfen konz. HCl auf 180° oder kocht sie mit verd. H_2SO_4, so kann man aus dem

Gemisch kleine Mengen Diphenylaceton, und zwar der bei 45° schm. Modifikation (vgl. weiter unten) als Oxim oder Disulfitverb. isolieren; bequemer erhält man das Keton jedoch auf folgendem Wege: Aus *Milchsäureester*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOC_2H_5$ u. $C_6H_5 \cdot MgBr$ in stark gekühltem Ä. bildet sich das *Diphenylpropylenglykol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Nadeln aus Lg. oder W.; F. 96,5°; ll. in Ä., A., Chlf., wl. in W.; liefert bei 6-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid das *Diacetat*, $C_{19}H_{20}O_4$ (Kristalle aus Lg.; F. 153°). — Durch 3-stdg. Erhitzen mit viel W. und wenigen Tropfen konz. HCl geht das Glykol quantitativ in *asymm. Diphenylaceton*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, über. Diese Verb. ist dimorph: Bei den ersten Verss. nach dem eben geschilderten Verf., wie auch beim Kochen des Diphenylpropylenglykoläthers mit verd. H_2SO_4 wurde die schon erwähnte, bei 45° schm. Modifikation des Ketons erhalten; später bildete sich nur die bei 61° schm. Form, die in Lg., Bzl. und A. erheblich schwerer l. ist als die andere. Das tiefer schm. Prod. nahm bei längerem Aufbewahren den F. 61° an, dagegen konnte auf keine Weise die tiefschm. aus der hochschm. Modifikation zurückerhalten werden. Beide Formen gaben das gleiche *Oxim*, $C_{15}H_{15}ON$; wollige, in NaOH l. Kristalle; F. 164,5°. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}ON_3$. Nadeln aus verd. A.; F. 170°. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}N_2$. Nadeln aus Benzol; F. 131°. — Zersetzt man das Produkt aus Milchsäureester + $p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ mit Eis + Essigsäure u. fraktioniert unter 5 mm Druck, so erhält man bei 210° ein sehr zähfl. Destillat, das beim Übergießen mit PAe. kristallinisch wird. Das so gewonnene *asymm. Di-p-tolylpropylenglykol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, in organischen Solvenzien ll., bei 67° schm. Kristalle aus PAe. oder verd. A., geht beim Kochen mit Acetanhydrid, sowie beim Destillieren unter 30 mm Druck in *asymm. Di-p-tolylaceton*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, über, das auch entsteht, wenn man die obige Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 zers. Öl; Kp_{30}. 194°. Ausbeute 34%. — *Oxim*, $C_{17}H_{19}ON$. Nadeln aus verd. A.; F. 189°; in NaOH auffallender Weise fast unl. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{21}ON_3$. Kristalle aus verd. A.; F. 172°. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{24}N_2$. Nadeln; F. 122°. — Alle Verss., das Keton durch Wasserabspaltung in ein Trimethylanthracen umzuwandeln:



blieben erfolglos. — Das Mg-Derivat aus Milchsäureester u. $o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ gab auch beim Zerlegen mit Eis + Essigsäure direkt das Di-o-tolylaceton; gleichzeitig fand sich im Prod. etwas *o-Toluylaldehyd*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, dessen Entstehung wahrscheinlich auf einen Zerfall des Milchsäureesters (bezw. seiner Mg-Verb.) unter B. von Acetaldehyd u. Ameisensäureester zurückzuführen ist, welch' letzterer dann mit o-Tolylmagnesiumbromid den Aldehyd liefert. — Das *asymm. Di-o-tolylaceton*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, ist ein dickes Öl von schwachem Geruch; Kp_{12}. 198°. — *Oxim*, Nadeln; F. 171°. — *Semicarbazon*. Weißes Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus verd. A. bei 152° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2288—2306. 7/7. [22/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Otto Diels u. **Karl Rosenmund**, *Beobachtungen in der Diphenylmethan- und Xanthonreihe*. Der von DIELS und BUNZL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1486; C. **1905**. I. 1405) dargestellte *Äthyläther des 2,2'-Dioxy-5,5'-dibrombenzophenons* (I.) geht bei kurzer Einw. von Alkalien leicht in das Dibromxanthon (II.) über. Es lag

die Vermutung nahe, daſs in dem Äther das Ringsystem des Xanthons präformiert u. 1 Mol. A. an den Brückensauerstoff oder an das CO gebunden ist. Die Unterss. der Vff. stützen diese Annahme nicht. — Der Äther reagiert als Keton, während bei Pyron- und Xanthonverb. das Carbonyl kaum diese Rkk. zeigt. Die Anwesenheit einer OH-Gruppe ist durch Acetylierung nachgewiesen; die Acetylverb. besitzt den Charakter eines n. Phenolesters. — Durch Einführung einer zweiten C_2H_5-Gruppe entsteht das 2,2′-Diäthoxy-5,5′-dibrombenzophenon (DIELS, BUNZL). Während der Monäthyläther sich nicht zum 2,2′-Dioxy-5,5′-dibrombenzophenon verseifen läſst, gelingt diese Rk. bei dem entsprechenden Methyläther.

Das *Phenylhydrazon des 2-Oxy-2′-äthoxy-5,5′-dibrombenzophenons*, $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ (: N·NH·C_6H_5), entsteht beim Kochen des Äthers in absol. A. mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure; gelbe Nadeln aus A.; F. 165°; swl. in w. A., leichter in Essigester und Bzl. — Das aus dem Ä. in absol. A. und Hydroxylamin dargestellte *Oxim*, $C_{15}H_{13}O_3Br_2$(: NOH), wurde aus A. in schwach gefärbten, glänzenden Schüppchen vom F. 181—182° erhalten; sll. in A. und Chlf.; all. in Bzl., unl. in PAe. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}O_2Br_2$·CO·CH_3. Nädelchen; F. 105—107°; ll. in Chlf., Bzl., Essigester, etwas schwerer in Ä. und Aceton, swl. in A.; wird durch w. KOH leicht verseift. — Das aus dem sauren Äthyläther und K in Bzl. gewonnene, in h. Bzl. ll., in k. Bzl. wl. K-Salz gibt beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 100° das *2,2′-Diäthoxy-5,5′-dibrombenzophenon*. — Beim Erwärmen des sauren Äthyläthers (1 Mol.) mit $^1/_{20}$-n. KOH (1 Mol.) auf dem Wasserbade oder mit NH_3 auf ca. 120° entsteht das *2,7-Dibromxanthon* (II.).

Aus einer Lsg. von 50 g p-Bromanisol (MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 244; C. **94**. I. 502) in 400 ccm 29%ig. H_2SO_4 und 20 g 20%ig. Formaldehydlsg. bei —10° wird das *2,2′-Dimethoxy-5,5′-dibromdiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_3(O·CH_3)Br]_2$, als feinpulvriger Nd. erhalten; F. 108°; fast unl. in PAe., swl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen, l. in Eg. u. den meisten übrigen Lösungsmitteln; wird von kons. HCl oder $AlCl_3$ nur wenig angegriffen. — Das Methan wird durch CrO_3 und Eg. zum *2,2′-Dimethoxy-5,5′-dibrombenzophenon*, $CO[C_6H_3(OCH_3)Br]_2$, oxydiert; Nadeln aus A., Schuppen aus Eg., F. 123°; ll. in Bzl., Aceton, Essigester, Ä., schwerer in A. und Eg.; die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist gelb gefärbt. — Bei 5-stündigem Erhitzen mit kons. HCl im Rohr auf 160° wird der neutrale Methyläther zu dem *2-Oxy-2′-methoxy-5,5′-dibrombenzophenon*, HO·C_6H_3Br·CO·C_6H_3Br·OCH_3, verseift; tiefgelbe Nadeln aus sd. A., F. 159°; swl. in k. A. und PAe., leichter in Ä., h. A. und Eg., sll. in Bzl. und Essigester. — *K-Salz*. Tiefgelbe Kristalle; geht leicht in das 2,7-Dibromxanthon über. — Beim Erhitzen der Dimethoxyverb. mit $AlCl_3$ auf 185° entsteht neben geringen Mengen des Methoxykörpers das *2,2′-Dioxy-5,5′-dibrombenzophenon*, CO·(C_6H_3Br·OH)$_2$. Gelbe Blättchen aus PAe., F. 138,5°; ll. in Ä., Essigester, Bzl., sll. in A., schwerer in PAe.; die Lsgg. in kons. H_2SO_4 und wss. Alkalien sind gelb gefärbt; wird von kons. H_2SO_4 bei 110° vollständig verändert. — Die Dioxyverb. und Diazomethan geben in äth. Lsg. gelbe, bei 156° schm. Nadeln, die beim Erhitzen mit Alkalien in Dibromxanthon (F. 213°) übergehen. Es läſst sich also durch Diazomethan nur eine Phenolgruppe verätherm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2358—64. 7/7. [26/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

August Klages, *Notiz über das Hydrobenzoin*. APITZSCH u. METZGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1676; C. **1904**. I. 1521) haben angegeben, daſs *Benzoin*, C_6H_5·CO·CH(OH)·C_6H_5, sich durch Behandeln mit Zinnsalz u. alkoh. HCl nahezu quantitativ in *Hydrobenzoin*, C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·C_6H_5, umwandeln läſst; in Wirklichkeit bleibt das Keton hierbei völlig unverändert, abgesehen davon, daſs es die ihm gewöhnlich anhaftende, gelbliche Färbung einbüſst. — Da beide Verbb. den gleichen F. (134°) zeigen (das Gemisch schm. bei etwa 114°) u. nicht allzu weit

auseinander liegende Analysenzahlen geben, hätten APITZSCH u. METZGER sich vor einem derartigen Irrtum am besten durch Darst. von Derivaten, z. B. des bei 48° schm. Methyläthers oder des bei 231° fl. werdenden *Phenylurethans*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, des *Hydrobenzoins* schützen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2356—57. 7/7. [21/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

W. H. Bloemendal, *Der gelbe Farbstoff aus surinamschem Grünholz.* Unter Grünholz (greenhart, groenhart) versteht man 2 Sorten Holz, eines von Nectandra Rodiaei Hook, fam. Lauraceae stammend, das andere von Bäumen herkommend, die der Familie der Bignoniaceae angehören. Zur Unters. steht das Holz von Tecoma oder Bignonia Leucoxylon. Vf. kommt zu dem Schluſs, daſs die in der Literatur angeführten Farbstoffe Tecomin, Grönhartin, Bethabarrafarbstoff, Taigu-, Lapachosäure, Lapachol allesamt identisch sind mit dem kristallinen gelben Farbstoff $C_{15}H_{14}O_3$ aus Bignoniaholz, den zuerst PATERNÒ (Gaz chim. ital. **12**. 337; Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. I. 801) nach ihm HOOKER (J. Chem. Soc. London **69**. 1355; C. **96**. II. 786) eingehender untersucht hat. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 678—86. 30/6. [Juni] Lab. van het Kol. Museum te Harlem.) LEIMBACH.

J. Buraczewski u. **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffes.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 13—16. — C. **1906**. I. 1748.) BLOCH.

E. E. Blaise und **Houillon**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen funktionellen Gruppen in entfernten Stellungen. Cyklische Imine.* In der Absicht, sich über die Existenz einer wirklichen Periodizität bei dem Ringschluſs der heterocyklischen Verbb. Gewiſsheit zu verschaffen, haben Vff. das Oktomethylendiaminchlorhydrat erhitzt und dabei neben einem Diäthylen-KW-stoff eine cyklische Base erhalten. Diese Base war jedoch nicht das erwartete Oktomethylenimin, sondern *α-n.-Butylpyrrolidin*, wie ein Vergleich mit der synthetisch unter Benutzung der folgenden Rkk.:

$$C_4H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow C_4H_9 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow$$
$$C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow$$
$$C_4H_9 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH} \longrightarrow C_4H_9 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH}$$

dargestellten Base ergab. Beide Basen, stark basische Fll. von conicinähnlichem Geruch, zeigten denselben Kp., bildeten das gleiche Chlorplatinat vom F. 123°, das gleiche Chloraurat vom F. 89° und den gleichen Harnstoff vom F. 152°.

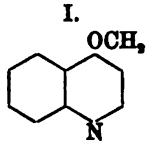
Die B. einer Pyrrolidinbase aus dem Oktomethylendiaminchlorhydrat beweist einerseits den Eintritt einer interessanten Wanderung und macht andererseits die Existenz einer Periodizität bei dem Ringschluſs der Imine äuſserst unwahrscheinlich. — Das *Dekamethylenimin* von PHOOKAN u. KRAFFT dürfte mit Hexylpyrrolidin, das *Hexamethylenimin* von BRAUN mit α-Äthylpyrrolidin identisch sein, während in dem von WALLACH durch Reduktion des Cyklohexanonisoxims erhaltenen Prod. das wahre Hexamethylenimin vorzuliegen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1541—43. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

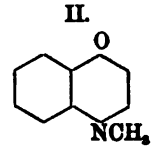
Alexander Gunn, *Phenazon oder Antipyrin.* Vf. hält es für unzweckmäſsig, die Benennung „Phenazon" für Antipyrin zu setzen, weil „Phenazon" schon als Abkürzung für Diphenylenazon in der Literatur häufig vorkommt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 6. 7/7.) LEIMBACH.

R. Fosse und **L. Lesage**, *Basizität des Xanthylsauerstoffs. Xanthyl-Metall-*

haloiddoppelsalze. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1402; **141**. 625; C. **1905**. II. 138. 1494.) $PtCl_4$ + 2Cl·O<C_6H_4>C_6H_4>CH, orangegelbes Pulver. — $PtBr_4$ + $2C_{13}H_9OBr$, orangegelber Nd. — $AuCl_3$ + $C_{13}H_9OCl$, mkr., gelbe Kristalle. — $AuBr_3$ + $C_{13}H_9OBr$, kleine, ziegelrote Kristalle. — UO_2Cl_2 + $2C_{13}H_9OCl$, goldgelbe, prismatische Kristalle. — UO_2Br_2 + $2C_{13}H_9OBr$, gelbe Kristalle. — $FeBr_3$ + $C_{13}H_9OBr$, lebhaft rote, mkr. Kristalle. — $ZnBr_2$ + $2C_{13}H_9OBr$, orangegelbe Kristalle. — $CuBr_2$ + $2C_{13}H_9OBr$, dunkelviolette Kristalle. — $CdBr_2$ + $2C_{13}H_9OBr$, gelbe Kristalle. — $2PbBr_2$ + $C_{13}H_9OBr$, kleine, hellbraune Kristalle. — $3HgBr_2$ + $4C_{13}H_9OBr$, goldgelbe Kristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1543—45. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Meyer, *Über die Äther des Kynurins.* Zur Weiterführung der Unters. über Einw. von Diazomethan auf Pyridone und Pyridoncarbonsäuren (vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 1311; C. **1906**. I. 557) stellte Vf. die Methyläther des Kynurins her. *γ-Chlorchinolin* gibt mit methylalkoh. Natriummethylat, sowohl bei 14-tägigem Stehen in verschlossener Flasche als auch bei 1-stünd. Erhitzen im Autoklaven auf 130°, O-Methylkynurin (im Original als Methoxykynurin angeführt). Dieses lagert sich bei der Dest. (besser beim Eintauchen in ein auf 300—310° erhitztes Metallbad) in N-Methylkynurin um. — Das N-Äthylkynurin von WENZEL (Monatshefte f. Chemie **15**. 453; C. **94**. II. 757) ist tatsächlich O-Äthylkynurin; wohl die schwierige Verseifbarkeit durch HJ (D. 1,7) hat WENZEL veranlafst, zu schliefsen, dafs nur die Form des Stickstoffäthers des Äthylkynurins realisierbar sei; letztere entsteht aus O-Äthylkynurin bei 360°. — *O-Methylkynurin*, $C_{10}H_9ON$ (I.); Öl; F. 31°, Kp. 245°, l. in Ä., fast unl. in W. — $C_{10}H_9ON·HCl·HgCl_2$, Nadeln (aus HCl-haltigem W.), F. 188—190° unter Zers.; $PtCl_4$-Salz; fast farblose Flitterchen; F. 227—228° unter Zers.; $C_{10}H_9ON·HCl·AuCl_3$, citronengelbe Kriställchen (aus h. verd. HCl), F. 196—197° unter Zers. — *N-Methylkynurin* (II.); Kristalle (aus Bzl.), fast unl. in Ä.; sll. in W.; F. 143°, reagiert neutral, bildet mit W. wahrscheinlich ein Hydrat. — Aurat; hellgelbe Nadeln (aus verd. HCl), F. 168—170°. Chlorplatinat; orangegelbe Nadeln (aus verd. HCl), F. 212° unter Zers. $HgCl_2$-Verb.; Kristalle (aus verd. HCl), F. 178°. — Hydrat; Kristalle, F. gegen 90°, gibt gegen 110° W. ab. — Die salzsaure Lsg. des N-Methylkynurins geht beim Eindampfen auf ein kleines Volumen in *Kynurinchlormethylat* über; Nadeln (aus Methylalkohol + Aceton), F. unscharf 178°, sll. in Methylalkohol, ll. in W., wl. in Aceton. — *O-Äthylkynurin;* hat deutlichen Geruch, Aurat und $PtCl_4$-Verb. sind swl. — *N-Äthylkynurin*; dunkles Harz, ll. in W., fast unl. in Ä. — Aurat; citronengelbe Nadeln (aus HCl), F. 155° unter Zers. (Monatshefte f. Chemie **27**. 255—66. 19/5. [8/3*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

I. 

II. 

A. Eibner, *Über die Gabrielsche Umlagerung von Phtalidderivaten in Indandione.* Nach den Beobachtungen des Vfs. ist bei der Umwandlung von *Bensalphtalid* (I.) in *Phenylindandion* (II.) durch absolutalkoh. Natriumalkoholat die inter-

I.

II.

mediäre B. von Desoxybenzoin-o-carbonsäureester anzunehmen. Es lassen sich nämlich die Ester dieser S., nicht aber die freie Desoxybenzoin-o-carbonsäure durch Alkoholat in Phenylindandion überführen. Ganz analog liefert *Chinolylacetophenon-*

o-carbonsäureäthylester, $NC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (hellgelbe Nadeln, F. 250°), mit alkoh. Alkoholat sehr reichlich Chinophtalonnatrium, die freie Chinolylacetophenon-o-carbonsäure aber läfst sich auf diese Weise nicht in Chinophtalon verwandeln, sie mufs erst durch Erwärmen mit absol. A. und etwas Mineralsäure esterifiziert werden.

Auch bei der Umwandlung von asymm. Chinophtalon in Chinophtalonnatrium mittels Alkoholats ist aus dem Auftreten intermediärer Gelbfärbung auf intermediäre Ringöffnung und Esterbildung zu schliefsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2202 bis 2204. 7/7. [9/6.] München. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

A. Eibner und **M. Löbering**, *Über Chinonaphtalon*. Das von EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3611; C. **1904**. II. 1519) aus 1,8-Naphtalsäureanhydrid, Chinaldin und $ZnCl_2$ dargestellte *s-Chinonaphtalon*, $C_{22}H_{13}O_2N$, bildet grünstichig gelbe Nadeln, F. 261°, ll. in Chlf., Eg., wl. in A., Bzl., Chlf., PAe. Mit A. + Na läfst es sich in das Na-Salz, $Na \cdot C_{22}H_{12}O_2N$ (gelbrote Nadeln), überführen. Gibt man zu einer Lsg. von 1,5 g Chinonaphtalon in 100 ccm Chlf. bei 50—60° auf einmal eine Lsg. von 2 ccm Brom in 20 ccm Chlf., so scheidet sich das *Tetrabromid*, $C_{22}H_{13}O_2NBr_4$ (orangegelbe Nadeln, F. 239°) ab, aus welchem durch W., A., NH_3 etc. das Chinonaphtalon regeneriert wird. Gibt man Brom **langsam** zu einer **kalten** Lsg. von Chinonaphtalon in Chlf. und läfst dann bei 40° stehen, so kristallisiert nach einigen Stunden das *Hexabromid*, $C_{22}H_{13}O_2NBr_6$, rotbraune, violettschimmernde Prismen. — Erhitzt man *Naphtalimid, Chinaldin* und $ZnCl_2$ auf 130°, so entsteht *α-Chinonaphtalin*, $C_{22}H_{10}ON_2$, orangerote Nadeln, F. 235°, wl. in A., Ä., Lg. Versetzt man die Chlf.-Lsg. dieser Verb. mit Brom, so entsteht ein Bromderivat, welches mit Diazoniumchlorid + NaOH einen blutroten Nd. einer Formazylverb. liefert; hieraus folgt die asymmetrische Struktur des Chinonaphtalins.

Die Struktur der Chinophtalone und Chinophtaline läfst sich auch aus ihrem Verhalten gegenüber Permanganat erkennen. Die asymmetrisch konstituierten Verbb. (a-Chinophtalon, Chinophtalin, Chinonaphtalin) färben Permanganat momentan weinrot u. reduzieren es bald zu Braunstein; die symmetrisch konstitutierten Verbb. (s-Chinophtalon, Chinonaphtalon) färben Permanganatlsg. feuerrot, und diese Farbe bleibt stundenlang bestehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2215—18. 7/7. [18/6.] München Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) PRAGER.

Physiologische Chemie.

Oscar Loew, *Über die Veränderung des Zellkernes durch kalkfällende Mittel*. Die Einw. von Oxalaten auf Spirogyra-Fäden, durch die eine charakteristische Kontraktion des Zellkerns und später der Tod der Zellen verursacht wird, hat den Vf. (Flora **1892**. 375) zu der Folgerung geführt, dafs der Zellkern Kalk in Verb. mit Nukleoproteïden enthält, und dafs, wenn dieser als Oxalat abgetrennt u. durch andere Basen ersetzt wird, eine Verminderung der Imbibitionsfähigkeit stattfindet, die eine Strukturstörung u. damit den Tod bedingt. Auch Fluornatrium (Flora **1904** 330; C. **1905**. I. 1718) ruft dieselbe Erscheinung hervor. Vf. hat nun nochmals 0,5%ig. Lsgg. einiger Salze auf Spirogyra einwirken lassen und gefunden, dafs Dikaliumoxalat, NaF u. K_2CO_3 nach 30 Min. ganz gleiche Erscheinungen verursachen, K_2HPO_4, KH_2PO_4 und KNO_3 aber keine Einw. auf den Zellkern erkennen lassen. Die Einwände CZAPEKS (Biochemie der Pflanzen II. Jena **1905**) gegen die angegebene Theorie weist Vf. zurück. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 7—12. April.) MACH.

M. Tswett, *Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe*. Unterss. Vfs. zwecks

Best. der näheren Umstände, unter welchen Phaeophyceen (*Fucus vesiculosus*, *Laminaria saccharina*) braune Absude liefern, zeigen, daſs das „Phykophaeïn“ vollständig auf eine durch alkal. Rk. des Extraktionswassers sehr geförderte Oxydation von farblosen Chromogenen zurückzuführen ist. — Zur Prüfung von *Fucus* und *Laminaria* auf *Karotin* gibt Vf. als charakteristische Eigenschaften des Karotins an, daſs es (entgegengesetzt dem Verhalten der Xanthophylle u. des Fucoxanthins) in PAe., Bzl., CS_2 leichter l. ist, als im starken A., und aus der PAe.-Lsg. von pulverförmigem $CaCO_3$ nicht adsorbiert wird, daſs es weder in Kristallform, noch in alkoh. Lsg. durch HCl gebläut wird, ferner in alkoh. oder in PAe.-Lsg. drei Absorptionsbänder (die zwei ersten 492—475 und 460—445 $\mu\mu$) aufweist. — In Fucusextrakten fand Vf. auſser *Karotin* und *Fucoxanthin* einen gelben, mit dem Fucoxanthin in Löslichkeits- und Spektralverhältnissen nahe zusammenfallenden, jedoch durch NaOH optisch unverändert bleibenden Körper, das *Fucoxanthophyll*, das aus seiner alkal. wss.-alkoh. Lsg. mit PAe. ausgeschüttelt wird. — Mittels alkoh. PAe. werden der Alge Karotin, Chlorophyllin, Fucoxanthin u. Fucoxanthophyll entzogen; es bleibt ein in PAe. unl., in A. und Ä. l. Farbstoff, das *Chlorophyllin* γ, zurück; er zeigt in äth. Lsg. die Absorptionsbänder I. 638—622 $\mu\mu$, II. 588—575 $\mu\mu$, III. 465—440 $\mu\mu$. Säure und Alkalien modifizieren den Farbstoff. — Die Mischung der erwähnten Chromatophorenpigmente bedingt die natürliche braungrüne Färbung der Algen. Das Grünwerden der Algen unter verschiedenen Einflüssen beruht auf der Auflösung oder Zerstörung des in festem Zustande rotbraunen, in Lsg. aber gelben Fucoxanthins. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 235 bis 244. 27/6. [16/5.].) RONA.

Julius Zellner, *Über das fettspaltende Ferment der höheren Pilze.* Wie den Fliegenpilz (Monatshefte f. Chemie **26**. 253; C. **1905**. II. 409), untersuchte Vf. nun folgende höhere Pilze: Parasolpilz (Lepiota procera), Wollschwamm (Galorrheus vellereus), Samtfuſs (Rhymovis atrotomentosa), Eierschwamm (Cantharellus cibarius), schöner Löcherpilz (Boletus elegans), Semmelschwamm (Polyporus confluens), ausgeschweifter Stachelpilz (Hydnum repandum), gelbe Bärentatze (Clavaria flava) und warzigen Staubpilz (Lycoperdon gemmatum) auf den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren, und er faſst das Resultat der Unters. in folgenden Sätzen zusammen: Die Fette der höheren Pilze sind reich an freien Fettsäuren. — Dieser Säuregehalt ist schon im Fette der frischen Pilze nachweisbar, er nimmt beim Trocknen und längeren Liegen zu; der Verseifungsprozeſs kann bis zu 80% des Fettes spalten, doch ist vollständige Zerlegung eines Pilzfettes bisher nicht beobachtet worden. Sämtliche untersuchten Fette enthalten Körper aus der Gruppe des Ergosterins. — In allen Fällen läſst sich mit Hilfe des Pilzpulvers eine langsame Spaltung auch anderer Fette bewirken; von zehn Pilzspezies zeigten fünf eine kräftige, zwei eine schwache, drei eine kaum merkbare Einw. auf Rüböl. — Die Spaltung der Fette wird durch gelindes Erwärmen (40—45°) befördert. Erhitzen des Pilzpulvers auf 110° oder Zusatz von Sublimat verhindern die Einw. Der Prozeſs ist also fermentativ. — Die Isolierung des Fermentes war bisher nicht möglich. (Monatshefte f. Chemie **27**. 295—304. 19/5. [8/3.*].) BLOCH.

W. Lubimenko, *Einfluſs der Absorption von Zuckerarten auf das Phänomen der Keimung der Pflänzchen.* Gelingt es, durch eine höhere Pflanze (untersucht wurde *Pinus Pinea*) vergärbare Zucker absorbieren zu lassen, so bewirkt diese, selbst in Ggw. von Sauerstoff, die alkoh. Gärung dieser Zucker, d. h. unter diesen Umständen verhält sich die höhere Pflanze physiologisch wie Hefe unter aeroben Bedingungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 130—33. [9/7.*].) RONA.

M. Nagaoka, *Über die Reiswirkung von Mangan auf Reis. III.* Die Fortsetzung früherer Verss. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **5**. 467; C. **1903**. II. 959) führte 1904 bei Anwendung von 25 kg Mn_2O_3 auf 1 ha in Form des Sulfats nur zu einer Ertragssteigerung von 15% (1902 auf denselben Parzellen 37%). Wahrscheinlich verwischten sich die Unterschiede infolge der besseren Kultur der Kontrollparzellen. 1905 wurde auf den Parzellen die Wrkg. von 25 kg Mn_2O_3 in Form von Sulfat, Chlorid u. Carbonat verglichen. Hierbei wurde eine Ertragsdepression bei Mn-Sulfat und -Chlorid beobachtet, während bei Mn-Carbonat derselbe Ertrag wie auf der nicht mit Mn versehenen Parzelle erzielt wurde. Vf. schreibt diese Wrkg. z. T. der sauren Beschaffenheit des humusreichen Bodens zu, die durch die Düngung mit Superphosphat, Ammoniumsulfat u. Mn-Sulfat bezw. Mn-Chlorid noch verstärkt worden war, sowie auch der teilweisen Erschöpfung des Bodens durch die früheren Mehrerträge. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 77—81. April.) MACH.

K. Asō, *Reiswirkung von Fluornatrium auf Gartenpflanzen.* (Vgl. Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 159; C. **1904**. II. 50.) Zugabe von 0,02 bezw. 0,2 g NaF zu 8 kg Boden hatte bei Helichrysum bracteatum und namentlich bei Pedicellaria viscide eine unverkennbare Reizwrkg., die sich in der stärkeren Entw. der Pflanzen äufserte. Die Gröfse der Blüten wurde nicht beeinflufst. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 83—84. April.) MACH.

K. Asō, *Über eine Reizwirkung des Fluorcalciums auf Phanerogamen.* Da anzunehmen ist, dafs NaF im Boden sehr leicht in CaF_2 übergeht, ist letzteres wahrscheinlich das wirksame Agens (s. vorst. Ref.). Die vom Vf. ausgeführten Wasser- und Bodenkulturen haben in der Tat ergeben, dafs CaF_2 trotz seiner geringen Löslichkeit in W. (1 : 26000) eine mäfsige Reizwrkg ausübt. Die von WEIN beobachtete Überlegenheit des Whiborgphosphates im Vergleich zu Superphosphat beruht wahrscheinlich z. T. auf dem F-Gehalt des ersteren. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 85—89. April.) MACH.

T. Katayama, *Über den Grad der Reiswirkung von Mangan- und Eisensalzen auf Gerste.* Die vorliegenden Topfverss. haben gezeigt, dafs die Zufuhr von 0,01% Mn- bezw. Fe-Sulfat (als Kopfdünger in mehreren Dosen gegeben) eine mäfsige Zunahme des Ertrages verursachten, während stärkere Gaben der beiden Salze, einzeln sowie als Gemisch verabreicht, den Ertrag erniedrigten. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 91—93. April.) MACH.

S. Suzuki, *Über die Bildung von Anthocyan im Stengel der Gerste.* Die bei Topfkulturen von Gerste beobachtete, auffallend rote, durch Anthocyan verursachte Färbung der Stengel veranlafste Topf- u. Wasserkulturverss. mit wechselnder Nährstoffzufuhr. Aus den Verss. läfst sich schliefsen, dafs die B. von Anthocyan als ein Anzeichen für den Mangel an *Phosphorsäure* oder *Stickstoff* bezw. an beiden Nährstoffen im Boden anzusehen ist. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 29—37. April.) MACH.

W. D. Bigelow, H. C. Gore u. B. J. Howard, *Wachstum und Reifen der Persimmonen.* Im Anschlusse an frühere Unterss. über das Reifen von Früchten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 915; C. **1905**. II. 905) haben Vff. die beim *Reifen von Persimmonen*, u. zwar sowohl von wilden (Diospyros Virginiana L.) als auch von japanischen Persimmonen (Diospyros Kaki L.) auftretenden Änderungen der chem. Zus. studiert. Persimmonen wurden gewählt, weil diese eine relativ grofse Menge Tannin enthalten. Die teils tabellarisch, teils graphisch niedergelegten Re-

sultate lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. Dasselbe gilt für die allgemeinen Schlufsfolgerungen, die Vff. aus ihren Resultaten, speziell auch in Bezug auf die Funktion des Tannins ziehen. Es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 688—703. Juni. U. S. States Dep. of Agr., Bureau of Chemistry, Division of Foods.) ALEXANDER.

Henry B. Slade, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Pflanzenveränderung.* Es zeigt sich, dafs die Wrkg. der Alkaloide auf die Diastase mit dem Alkaloid und der Pflanzenform variiert, dafs die Wrkg. des Alkaloids für eine konstante Form günstig, für eine veränderliche Form ungünstig ist, und dafs das Alkaloidprinzip einer Familie vor allem die Diastische einer Spezies derselben Familie unterstützt. Die Keimung wird von Strychnin begünstigt bei Schizanthus, Tomato, Eggplant, Digitalis, von Brucin bei Petunia, von Atropin bei Petunia u. Ipomoea, von Hyoscyamin bei rotem Pfeffer, von Scopolamin bei Ipomoea. Bemerkenswert ist noch, dafs die Alkaloide, welche die Diastase begünstigen, die Oxidase verhindern und umgekehrt. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 311—17. Juli.) LEIMBACH.

Giovanni Salomone, *Das Mangan und die Entwicklung der Pflanzen.* I. Mitteilung. Nach den Ergebnissen bisheriger Unterss. ist das Mangan einerseits der vollständigen Entw. der Pflanze förderlich, andererseits aber wirkt es, wie das Eisen, in gröfseren Mengen schädlich. Bei Verss. mit Triticum hibernum u. Phaseolus vulgaris fand Vf. die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen für die Toxizität von Mangan:

Salz	Toxisches Äquivalent gegen		Salz	Toxisches Äquivalent gegen	
	Getreide	Bohnen		Getreide	Bohnen
$MnNO_3, 5H_2O$ . .	0,1501	0,1476	$Mn_2(SO_4)_3$ . . .	0,0949	0,0980
$MnSO_4, 7H_2O$ . . .	0,1536	0,1399	MnK_2O_4 . . .	0,0846	0,0737
$MnCl_2, 2H_2O$ . . .	0,1420	0,1372	$MnBaO_4$ . . .	0,0678	0,0651
$MnCO_3$	0,1846	0,1846	$MnKO_4$	0,0436	0,0451
$Mn(C_2H_3O_2)_2, H_2O$.	0,1961	0,1937	$(MnO_4)_2Ba$ . . .	0,0240	0,0240
$MnC_4H_4O_6$	0,1901	0,1833	MnO_4H_3 . . .	0,0026	0,0026
$Mn(H_2PO_4)_2, 2H_2O$.	0,1521	0,1477			

Danach ist die Toxizität des Mangans bei den Salzen gering, in denen es als elektropositives Element vorhanden ist. Die Toxizität kommt speziell dem Metallion zu, während das mit ihm verbundene Anion nur einen geringen schädlichen Einfluſs auf die Pflanze ausübt. Die Toxizität ist bei den Manganisalzen gröfser, als bei den Manganosalzen und hängt von dem Dissociationsgrade der Salze ab, so dafs die Salze mit Mineralsäuren schädlicher, als die weniger dissociierten organischen Salze sind. Noch stärkere Wirkung zeigen die Permanganate; die ausgeprägte Wirkung des Bariummanganats und -permanganats ist auf den gleichzeitig stark giftigen Einfluſs des Bariums zurückzuführen. Die Manganisäure ist toxischer im freien Zustande, als im gebundenen. Verss. über die Einw. von MnF_2 u. MnJ_2 in verd. Lsg. auf die Keimung von Samen von Kohl und Rüben ergaben, dafs besonders das letztere Salz, natürlich in geringen Mengen, dieselbe begünstigt. (Stas. sperim. agrar. ital. **38**. 1015—24. [20/1.] Turin.) ROTH-Cöthen.

K. Asō, *Schädliche Einwirkung von Acetaten und Formiaten auf Pflanzen.* Vf. folgert aus zahlreichen Verss. mit verschiedenen Pflanzen, dafs Acetate u. Formiate von Alkalien u. Calcium auf Phanerogamen in Lsgg. von 0,5% u. mehr schädigend

wirken, auf höhere Algen dagegen nicht. Neutrales Kaliumoxalat wirkt demgegenüber auf beide stark giftig. Die Giftwrkg. der Acetate und Formiate wird sehr wahrscheinlich durch hydrolytische Dissociation verursacht, wobei die Base von den Eiweifsstoffen aufgenommen wird, und die freie S. das lebende Protoplasma schädigt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 13—24. April.) MACH.

Roure-Bertrand fils, *Bildung und Verteilung des ätherischen Öls bei einer perennierenden Pflanze.* Als Untersuchungsmaterial diente *Absinth*. Die Unters., welche in der gleichen Weise, wie bei der einjährigen Basilicumpflanze durchgeführt wurde (vgl. CHARABOT u. LALOUE, C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 928; **140**. 667; C. **1905**. I. 187. 1106), umfafste 4 Entwicklungsstadien der genannten Pflanze. Stadium I. liegt im ersten Jahre u. lange vor Beginn der Blüte, Stadium II. zu Beginn der Blüte, Stadium III. bei ziemlich weit vorgeschrittener Blüte, Stadium IV. am Ende der Blütezeit. Das Gewicht einer Staude und ihrer Organe betrug bei den verschiedenen Stadien:

Stadium	Ganze Staude	Wurzel	Stengel	Blätter	Blütenstand
I. . . .	486 g	58 g	203 g	225 g	—
II. . . .	1045 g	205 g	509 g	216 g	117 g
III. . . .	940 g	182 g	392 g	151 g	216 g
IV. . . .	942 g	140 g	339 g	265 g	198 g

Gehalt und Verteilung an äth. Öl waren die folgenden:

Stadium	Gehalt an äth. Öl in 100 Teilen									
	Wurzeln		Stengeln		Blättern		Blüten		ganze Pflanze	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
I. . .	0,000	0,000	0,013	0,055	0,151	0,632	—	—	0,075	0,302
II. . .	0,030	0,083	0,026	0,072	0,250	1,196	0,279	1,203	0,101	0,300
III. . .	0,050	0,118	0,018	0,038	0,199	0,569	0,126	0,304	0,081	0,192
IV. . .	0,075	0,239	0,017	0,050	0,211	0,567	0,110	0,213	0,100	0,256

1. = frisch. — 2. = trocken.

Es findet also bis zum Beginn der Blütezeit eine lebhafte B. von äth. Öl statt. Unmittelbar darauf, sobald die Blüte ihre Funktionen erfüllt, verschwindet aber eine beträchtliche Menge Öl. Diese Menge wird verbraucht, während die Blüte die Befruchtung vollzieht. Möglicherweise entstehen auch in dieser Zeit neue Mengen von Riechstoffen, jedenfalls ist aber der Verbrauch an diesen gröfser, als die Neubildung. Man erleidet also einen Verlust an äth. Öl, wenn man die Ernte erst nach der Befruchtung der Blüten vornimmt. Die B. von neuen Mengen äth. Öles am Ende der Vegetationsperiode ist lediglich auf die Entstehung junger Triebe zurückzuführen, in Wirklichkeit bleibt der einmal erlittene Verlust an äth. Öl hiervon ganz unberührt.

Die Wurzel der jungen Absinthstauden enthält überhaupt noch kein äth. Öl, u. der Stengel nur wenig davon, während das Blatt bereits reich daran ist. Später, zu Beginn der Blütezeit, erscheint das äth. Öl auch in der Wurzel, wo seine Menge von nun an ständig zunimmt, und zwar auch dem absoluten Gewicht nach. Der in der Zeit der Befruchtung nachweisbare Verlust an äth. Öl wird von den Blättern, den Stengeln und den Blütenständen getragen. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [2] **3**. 5—19. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Roure-Bertrand fils, *Allmähliche Verteilung der Terpenverbindungen zwischen den verschiedenen Organen einer perennierenden Pflanze.* (Forts. von vorst. Ref.) Aus der Zus. der äth. Öle, welche an den im vorst. Ref. näher bezeichneten Zeitpunkten aus den verschiedenen Organen der Absinthstaude erhalten worden waren, ergab sich folgendes. Lange Zeit vor dem Erscheinen der ersten Blütenstände findet man in der Absinthpflanze ein äth. Öl, welches nur Spuren von Thujon aufweist. Zu dieser Zeit enthält der Stengel ein äth. Öl, welches weniger l. ist, als dasjenige der Blätter. Unmittelbar nach dem Auftreten der ersten Blütenstände findet man in ihnen ein Öl, das weniger l. ist, als das Öl der Blätter, eine Erscheinung, die auch bei der Basilicumpflanze beobachtet worden ist. Später ändern sich diese Verhältnisse. Das äth. Öl der Wurzeln enthält die gröfste Menge von Estern; diesem schliefst sich das Öl der Stengel an, dann folgt das Öl der Blütenstände und endlich dasjenige der Blätter. Die Unterschiede bezüglich des freien Thujols sind nicht sehr erheblich. Im Öl der Blätter findet man das meiste Thujon, während das Öl der Stengel nur Spuren dieses Ketons aufweist. Das Thujon ist verhältnismäfsig wl.

Beim Herannahen der Blütezeit häufen sich vor allem die Ester in der Wurzel, während gleichzeitig auch das Thujon in verhältnismäfsig reichlichen Mengen auftritt. In dem gleichen Stadium ist die Zunahme im Gewicht des äth. Öles gröfser, als die des Thujols. Der Verbrauch an äth. Öl während der Befruchtung der Blüte geht in den Blütenständen vor sich. Obgleich bei dem Verbrauch an Terpenverbb. während dieser Zeit hauptsächlich das Thujol betroffen wird, nimmt das Gewicht dieses ll. A. in den Blütenständen trotz einer geringen Abnahme des Gesamtölgehalts zu. Hieraus mufs gefolgert werden, dafs ein verhältnismäfsig ll. Gemisch von Terpenverbb. vom Blatt her in die Blüte einwandert, wo dann während der Befruchtung der Verbrauch gewisser Terpenverbb. so lebhaft vor sich geht, dafs trotz des Zuschusses aus dem Blatt ein Verlust an äth. Öl eintritt.

Nach beendigter Befruchtung entstehen in den jungen Trieben neue Mengen von Öl, welche das in den grünen Organen bereits vorhandene verjüngen. In den vertrocknenden Blütenständen verschwindet jetzt von neuem Öl, u. zwar wird hiervon im Gegensatz zu der vorhergehenden Periode das Thujol am stärksten betroffen. Diese Tatsache erklärt sich durch die schon bei der Basilicumpflanze gemachte Annahme, dafs das äth. Öl der Blütenstände teilweise in die grünen Pflanzenteile zurückkehrt, sobald die Blüte ihre Aufgabe erfüllt hat. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 3. 19—35. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Roure-Bertrand fils, *Beiträge zum Studium der ätherischen Öle.* Die nachstehenden Untersuchungsergebnisse lassen deutlich den Einfluſs des Milieus auf die Zus. der äth. Öle erkennen. — *Absinthöl:* Untersucht wurden 2 Öle aus wildem Absinth gleichen Ursprungs (aus den Bergen bei Caussols, Seealpen), von denen das eine (I.) 1900, das andere (II.) 1905 destilliert worden war, und ein Öl aus bei Grasse kultiviertem Absinth (III.). Berücksichtigt wurde nur das sich aus dem wss. Destillat direkt abscheidende Öl:

	I.	II.	III.
Ester	9,0%	5,5%	35,6%
Gebundener Alkohol	7,0 „	4,3 „	27,9 „
Freier Alkohol	71,9 „	76,3 „	12,3 „
Gesamtalkohol	78,9 „	80,6 „	40,2 „
Thujon	8,4 „	3,0 „	7,6 „

Diese Öle enthalten also im Gegensatz zu denjenigen aus Amerika und der Umgegend von Paris nur sehr wenig Thujon, dafür aber sehr viel Thujol.

Verbenaöl: Zur Unters. gelangte das Öl der bei Grasse kultivierten Stauden von Verbena triphylla L. Die Ester und Alkohole wurden nicht in dem Öl selbst, sondern in einer besonderen Probe bestimmt, die durch Schütteln mit einer verd. Natriumsulfit- und $NaHCO_3$-Lsg. zuvor vom Citral befreit worden war. I. ist das Öl der Blätter, II. dasjenige der Blütenstände:

	I.			II.
	Dekantiertes Öl	Extrahiertes Öl	Gesamtöl	Gesamtöl
Ausbeute in % der frischen Pflanze	—	—	0,195	0,132
$[\alpha]_D$	—18° 20′	—3° 28′	—14° 16′	—8° 24′
Ester	3,4	3,6	3,5	3,2
Gebundener Alkohol	2,7	2,8	2,8	2,5
Freier Alkohol	13,6	24,2	16,5	13,8
Gesamtalkohol	16,3	27,0	19,2	16,3
Citral	32,5	43,2	35,4	29,6

Die Wurzel lieferte inkl. der durch Extraktion des wss. Destillats gewonnenen Anteile 0,014%, der Stengel 0,007% Öl.

Öl aus Muskatellersalbei: Untersucht wurden 2 mit Wasserdampf destillierte und darauf extrahierte Öle von Salvia sclarea L. aus der Umgegend von Grasse:

	1904	1905
$[\alpha]_D$	—25° 54′	—62° 30′
$[\alpha]_D$ nach der Verseifung	—0° 10′	+7° 8′
D^{15}	0,930	0,906
VZ.	123,2	73,3
Ester, ber. als Linalylacetat	43,1%	25,7%
VZ. nach der Acetylierung	147,7	114,7
Freier Alkohol, ber. als $C_{10}H_{18}O$	7,6%	12,4%
Gesamtalkohol	41,5 „	32,6 „

(Wiss. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [2] 3. 35—40. April. Grasse.)
Düsterbehn.

G. Patein, *Beitrag zur Kenntnis der Eiweifsstoffe des Blutserums.* Das Salzglobulin u. Essigsäureglobulin Huiskamps (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 394; C. 1906. I. 482) wird zusammen u. vollständig gefällt, wenn man genügend verd. Serum verwendet. Vf. scheidet daher die Eiweifsstoffe des Blutserums in durch Essigsäure fällbares, in durch Essigsäure nicht fällbares Globulin u. in Serin. — Durch Essigsäure fällbares Globulin: Man verd. 50 ccm Serum mit W. auf 500 ccm, säuert die Fl. durch 10%ig. Essigsäure an, bis sie auf Lakmuspapier schwach aber deutlich reagiert, wozu etwa 1 Tropfen Eg. auf 10 ccm Serum erforderlich ist, schüttelt wiederholt u. zentrifugiert, nachdem sich der flockige Nd. im Laufe einiger Stunden abgesetzt hat. Das klare Serum darf weder durch eine Spur Essigsäure, noch durch eine Spur Soda getrübt werden. Den Nd. löst man in 60—80 ccm W. mit Hilfe einer Messerspitze voll NaCl, säuert die Lsg. mit 1 oder 2 Tropfen 10%ig. Essigsäure an und kocht. Man sammelt das Koagulum nach dem Erkalten — die überstehende Fl. mufs völlig klar sein, was ev. durch 1—2 Tropfen Sodalsg. und wiederholtes Aufkochen zu erreichen ist, — wäscht es mit A. u. Ä., trocknet u.

wägt. Menschliches Blutserum enthält von diesem Globulin, welches zum weitaus gröfsten Teil aus Euglobulin u. zu einem geringen Teil aus Pseudoglobulin besteht, 3—5 g pro Liter.

Die Best. der Summe des Serins u. des durch Essigsäure nicht fällbaren Serumglobulins erfolgt nach der früher (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 244; C. **99**. II. 850) angegebenen Vorschrift.

Best. des durch Essigsäure nicht fällbaren Serumglobulins: Man neutralisiert 100 ccm der zentrifugierten Fl. (s. o.) in einem graduierten 250 ccm-Cylinder mit Sodalsg., sättigt sie mit 80 g $MgSO_4$, um das Globulin zu fällen, liest nach einigen Stunden der Ruhe das Volumen der Fl. (147—148 ccm) ab, filtriert, versetzt die der Hälfte des abgelesenen Volumens entsprechende Menge Filtrat (74 ccm), welche das Serin von 5 ccm Serum enthält, mit 150 ccm W., säuert mit 6—8 Tropfen Eg. an u. kocht. Man zentrifugiert nach dem Erkalten unter mehrfachem Ersatz der klaren Fl. durch destilliertes W., bis die Fl. mit $BaCl_2$ nicht mehr reagiert, sammelt das Serin auf einem tarierten Filter, wäscht es mit A. u. Ä., trocknet u. wägt. Nach Abzug des gefundenen Serins von dem Resultat der vorhergegangenen Best. hat man die Menge des durch Essigsäure nicht fällbaren Globulins.

Einw. der Hitze auf das Blutserum. Verdünnt man Blutserum mit der 5—10 fachen Menge W., so trübt es sich beim Erwärmen auf 56° u. selbst auf über 60° nicht. Säuert man darauf die erkaltete Fl. schwach mit Essigsäure an, so fällt ein im geringsten Überschufs der S. l. Nd. aus, d. h. das Acetoglobulin hat sich nicht verändert. Auch das Plasma kann ein Erwärmen über 60° ertragen, ohne dafs das Fibrinogen verändert wird. Sobald man aber das verd. Serum mit Essigsäure schwach ansäuert u. sodann auf 56° erwärmt, so wird das sich abscheidende Acetoglobulin in einem Überschufs der S. unl. Erwärmt man andererseits das verd., in der Kälte zuvor vom Acetoglobulin befreite Serum auf 56°, so bildet sich kein oder nur ein minimaler Nd. Filtriert man die auf 56° erhitzt gewesene Fl. und fährt mit dem Erhitzen fort, so erscheint bei 62° eine neue Trübung u. bei 64 bis 65° ein neues Koagulum. Das neutralisierte menschliche Blutserum besitzt also mehrere Koagulationspunkte, u. zwar sind dies die gleichen, bei denen die Euglobuline u. Pseudoglobuline koagulieren. — Sehr selten finden sich Sera, welche erst oberhalb 70° koagulieren. Das Gleiche ist der Fall in Ggw. gewisser Salze. Versetzt man das Serum z. B. mit dem doppelten Volumen gesättigter Kochsalzlsg., so wird die Fl., selbst nachdem sie verd. worden ist, durch das Neutralisieren mittels Essigsäure nicht mehr gefällt und kann über 65° erhitzt werden, ohne sich zu trüben. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 16—21. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Paul Mayer, *Über Lecithinzucker und Jekorin, sowie über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blut.* Um die Frage zu prüfen, ob Zucker im freien Zustande oder gebunden — und zwar an Lecithin als Jekorin — im Blute zirkuliert, studierte Vf. zunächst die künstliche Lecithinglucose, um sie mit dem natürlich vorkommenden Jekorin vergleichen zu können. Zur Darst. der *Lecithinglucose* wurde Lecithin („Agfa") in A. gel., Traubenzucker (am besten im Verhältnis von 5 : 2) — in ganz wenig W. gel. und mit A. versetzt — hinzugefügt, beide Lagg. werden filtriert, und die klare alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad zum Sirup eingeengt, der Rückstand wird in Bzl. (oder Ä.) aufgenommen, der spontan ausgeschiedene Traubenzucker abfiltriert. Beim vorsichtigen Zusatz von absol. A. fällt die Lecithinglucose in gelblichweifsen Flocken aus, die im Überschufs des Fällungsmittels sich zum Teil wieder lösen. Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz ist fast farblos, stark hygroskopisch; die wss. Lsg. wird durch ClNa- oder Cl_2Ba-Lsg. wie durch $AgNO_3$ gefällt, die Ag-haltige Lsg. wird nach Zusatz von NH_3 klar und färbt sich beim Erhitzen rot. Die Lecithinglucose reduziert stark Kupferoxyd in alkal. Lsg.,

zeigt starke Gärung, gibt ein Osazon (F. 205°), sie enthält 84,5% Traubenzucker. Zus.: C 38,7%, H 9,29%, N 1,09%, P 0,66%, O 50,26%. Dafs eine echte chemische Verb. vorliegt, ist sehr zweifelhaft, eher eine feste Lsg. oder eine Molekularverb. — Das vom Vf. nach der DREchsELschen Methode aus Pferdeleber dargestellte Jekorin war ll. in Bzl. Zus.: C 55,79%, H 4,44%, N 2,59%, S 1,17%, P 1,37%, Na 3,54%; enthält 18,2% Traubenzucker. Was die Gärfähigkeit des Jekorins betrifft, so wird nach Vfs. Meinung die Gärung, die man mit Jekorinlsgg. von nicht geringer (1—2%) Konzentration erhält, durch das Jekorin selbst veranlafst. Nach Spaltung des Jekorins mittels 5%ig. H_2SO_4 und Neutralisation der Lsg. ist die Gärung eine weit stärkere. — Jekorin und Lecithinzucker können nicht als identisch angesehen werden; im letzteren befindet sich die Glucose nur in ganz lockerer, im ersteren in fester Bindung mit Lecithin, wenn auch die Art derselben noch unaufgeklärt ist. — Weitere Unterss. des Vfs. zeigen, dafs durch Einw. von Blut kein Zucker aus dem Jekorin abgespalten wird; es mufs also die Existenz eines aus dem Jekorin Zucker abspaltenden Ferments im Blute in Abrede gestellt werden. Die Verss. sprechen gegen die Annahme, dafs der Zucker im Blute in gebundenem Zustande, als Jekorin, vorhanden ist. — Eine Lsg. von Jekorin in physiologischer NaCl-Lsg. aktiviert Kobragift genau so wie Lecithin selbst, ohne dafs zwischen dem Verlauf der Kobragifthämolyse mit Lecithin und mit Jekorin ein Unterschied wahrzunehmen war. (Näheres s. Original.) (Biochem. Ztschr. 1. 81—107. 21/6. [7/5.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Marchlewski, *Über den Ursprung des Cholehämatins (Bilipurpurins).* (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 743—45. — C. **1905**. II. 1275.) BLOCH.

Hans Rietschel und **Leo Langstein**, *Über das Vorkommen von Aminosäuren im Harn der Kinder.* Vff. kommen zu dem Resultat, dafs im Harn natürlich und künstlich genährter Säuglinge Aminosäuren in einer irgendwie in Betracht kommenden Menge im freien Zustande sich nicht finden. Angewandt wurde die Naphtalinsulfochlorid-Methode. Bei einem Kinde liefs sich während Lsg. einer croupösen Pneumonie aus dem Harn 0,32 g *Leucin* isolieren. (Biochem. Ztschr. 1. 75—80. 21/6. [5/5.] Berlin. Laborat. der kgl. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

Hans Sachs, *Tierische Toxine als hämolytische Gifte.* Die hämolytischen Toxine tierischen Ursprungs können ihre Wrkg. auf zweierlei Weise entfalten: Die Hämolyse kann einmal durch einheitliche Toxine verursacht werden, wie es bei den Bakteriolysinen (Tetanolysin, Staphylolysin) der Fall ist, dann kann sie durch Vermittlung zweier Substanzen zu Stande kommen, die an u. für sich indifferent sind u. erst durch Zusammenwirken zum hämolytischen Gift werden. Beide Typen von Hämolysinen findet man unter den tierischen Toxinen. Vf. gibt eine Übersicht über die diesen Gegenstand betreffende Literatur. Sie umfafst: 1. Einfache Toxine (Phrynolysin, Bienengift, Arachnolysin). 2. Nach Art der Ambozeptoren wirkende Toxine (Schlangengifte: Ambozeptornatur der Schlangenhämolysine, Lecithin als aktivierende Substanz, Schlangengiftlecithid, die Vielheit der Toxine des Schlangengiftes, die Antikörper derselben, Toxin u. Antitoxin). Ein ausführliches Literaturverzeichnis schliefst das zusammenfassende Referat. (Biochem. Centr.-Bl. 5. 257—68. Mai. 305—13. Juni Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

H. Hildebrandt, *Über Fermentimmunität.* Im Anschlufs an frühere Unterss. über das Schicksal der hydrolytischen Fermente im Organismus (VIRCHOW's Arch. **131**. 1; C. **93**. I. 357) u. unter Berücksichtigung der nahen Beziehungen zwischen den natürlichen Glucosiden und den im Organismus erzeugbaren Glucuronsäuren

suchte Vf. die Frage zu beantworten, ob das Zusammentreten der Bestandteile einer gepaarten Verb. im emulsinfesten Organismus begünstigt wird. Es geschah dies mit Hilfe der vom Vf. „*Thymotin-Piperidid*“ bezeichneten Verb., welche in einer bestimmten Dosis innerlich verabreicht, ein charakteristisches Vergiftungsbild erzeugt u. sich mit Glucuronsäure paart. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 278; C. **1900**. II. 202). Die Verss. sprechen dafür, daſs das im Organismus erzeugte *Antiemulsin*, die Synthese der gepaarten Verbb. unterstützt. Der Umstand, daſs die einzelnen Glucoside den spaltenden Einflüssen des Organismus gegenüber verschieden resistent sind, ist, wie schon früher (l. c.) dargelegt wurde, bedingt durch ihre verschiedene Struktur, die auch maſsgebend dafür ist, ob eine Substanz mit Glucuronsäure sich paaren kann. Im folgenden Schema bedeutet — Spaltung, + Synthese:

	Phloridzin	Amygdalin	Glucuronsäurepaarung
	=	∓	±
Antiemulsinwrkg.	+	0	+
Resultat	spaltungsvermindernd	einfluſslos	syntheseförderend.

Beim Phloridzin machen sich evident die spaltenden Einflüsse des Organismus bemerkbar, daher =. Amygdalin ist bei subkutaner Injektion gänzlich indifferent, daher ∓. Bei der Paarung mit Glucuronsäure handelt es sich um ein n. synthetisches Bestreben des Organismus, daher ±. Das Antiemulsin kann daher nur den Einfluſs haben, daſs es im Falle des Phloridzins die Spaltung im Organismus vermindert, im Falle des Amygdalins ohne Einfluſs ist u. bei den Paarungsprozessen mit Glucuronsäure unterstützend wirkt. (Virchow's Arch. **184**. 325—29. 1/6. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) Proskauer.

Molitoris, *Über das Verhalten des Strychnins im Vogeltierkörper*. Das Strychnin wird im Vogeltierkörper, vornehmlich in dem der Hühner, nach Einführung per os sehr langsam resorbiert; es konnte selbst nach Verabreichung von sehr kleinen Gaben (Bruchteilen von mg) bei den verschiedensten Applikationsarten im Vogeltierkörper, ausgenommen in jenem des Huhns, nachgewiesen werden. In das Blut des Huhnes gelangt, wird es in einen Körper umgewandelt, welcher die Strychninrk. nicht mehr liefert. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **31**. 322—31. April. Innsbruck.) Proskauer.

K. Willanen, *Über das Verhalten des Ovomukoids im Organismus*. Die Unterss. zeigen, daſs das Ovomukoid bei Einführung in den Magen oder das Unterhautbindegewebe vollständig oder fast vollständig oxydiert wird. Nach Einführung in das Venensystem werden 13,9—28% unverändert ausgeschieden. Höchstwahrscheinlich gehört das Ovomukoid zu den Eiweiſsnährstoffen. — Die Kohlehydratgruppe im Ovomukoid wurde bei der Verdauung mit Pepsin und bei der Fäulnis, nicht jedoch bei der Verdauung mit Trypsin und bei der Autolyse abgespalten. — Das Ovomukoid gibt bei Ggw. von Glyoxylsäure in Eg. schwach positive Adamkiewicz-Rk. (Biochem. Ztschr. **1**. 108—128. 21/6. [12/5.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) Rona.

M. Toyonaga, *Können kleine Dosen Kupfer eine chronische Kupfervergiftung hervorrufen?* Bei Kaninchen, die 5 Monate hindurch täglich 5 mg Cu als Carbonat, später 10 bezw. 20 mg erhielten, konnte eine chronische Cu-Vergiftung nicht festgestellt werden; selbst bis kurz vor dem wahrscheinlich durch Erkältung verursachten Tode der Tiere traten keinerlei Vergiftungssymptome auf.

Durch längere Verabreichung von Manganchlorid an Kaninchen suchte Vf. zu ermitteln, ob durch die *Mangan*behandlung die Widerstandsfähigkeit gegen Infektionskrankheiten infolge Vermehrung der oxydierenden Enzyme erhöht werden könnte, aber ein Vers. mit Milzbrandinfektion entschied nicht in diesem Sinne. Die hierbei gemachten Beobachtungen lassen schliefsen, dafs eine chronische Manganvergiftung per os nicht existiert. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 25—28. April.)
MACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Wynter Blyth, *Der Einfluſs von organischer Substanz auf die Wirksamkeit gewisser Desinfektionsmittel.* Vf. hat den Einfluſs von Fetten, Milchzucker, Eiweifsstoffen, Fäkalien, Urin u. a. m. auf die desinfektorische Wrkg. von Phenol, Kresolen, Resorcin, Pyrogallussäure, Izal u. Cyllin untersucht u. kommt dabei zu dem Schluſs, daſs die höhere Phenole enthaltenden Desinfektionsmittel durch gewisse dieser Substanzen (Fett, Eiweifs, Fäces u. Urin) in ihrer Wrkg. mitunter sogar stark beeinträchtigt werden können. (The Analyst **31**. 150—57. Mai. [4/4.*].) PROSKAUER.

Helwes, *Über Vergiftungen durch bleihaltiges Brunnenwasser.* Vf. zählt eine Reihe von Bleivergiftungen auf, die im Kreise Diepholz durch den Genuſs von W. vorgekommen waren. Die chemische Analyse der betreffenden WW., zu denen harte u. weiche gehören, wird mitgeteilt. Bei einem groſsen Teil der Fälle waren Vergiftungserscheinungen erst aufgetreten, nachdem das Bleirohr schon jahrelang in Benutzung gewesen war, u. ohne daſs besondere Veränderungen an demselben stattgefunden hatten. Vf. deutet diese Erscheinung durch Änderung der Grundwasserbeschaffenheit, die erst nachträglich dem W. bleilösende Fähigkeiten verleiht. Auch Störungen im Betriebe können durch Lufteintritt in die Röhren Bleilsg. herbeiführen. Vf. wünscht ein Verbot von Bleiröhren für Wasserleitungen überall da, wo das allgemeine Interesse geschädigt werden kann, z. B. in Schulen, öffentlichen Gebäuden, Selterwasserfabriken, Brauereien. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **31**. 408—34. April. Diepholz.) PROSKAUER.

Backhaus, *Sterilisation und aseptische Milchgewinnung.* Die aseptische Milchgewinnung (Milch-Ztg. **35**. 169; C. **1906**. I. 1707) soll die Sterilisation nicht ersetzen, sondern sie vielmehr erleichtern und verbessern. Denn die aseptisch gewonnene keimarme Milch läſst sich durch Anwendung geringer Erhitzung so sterilisieren, daſs sie sich mehrere Tage hält, während die in gewöhnlicher Weise erhaltene Milch wesentlich höher und länger erhitzt werden muſs, um keimfreie Prodd. zu erhalten; dadurch wird aber die chemische Zus. der Milch erheblich verändert und die Verdaulichkeit herabgesetzt. Rohe Milch, welche für Kurzwecke dienen soll, darf nur einen geringen Keimgehalt haben, und das läſst sich am besten durch aseptische Entnahme erreichen. (Milch-Ztg. **35**. 302—3. 30/6. Berlin.) DITTRICH.

Pietro Spissu, *Über das Verhältnis, das zwischen Schmutzgehalt, Acidität und Bakteriengehalt bei der Milch auf dem Markte von Cagliari besteht.* Nach RENK soll eine Milch um so mehr Bakterien enthalten, je mehr Schmutz sie aufweist. In dieser allgemeinen Form kann Vf. dieser Behauptung nicht zustimmen. Wenn auch ein gröſserer Schmutzgehalt eine starke Verunreinigung einer Milch anzeigt, so folgt daraus doch noch nicht, daſs eine an Schmutz arme Milch auch ziemlich bakterienfrei sein muſs. Unterss. von Milchproben von Cagliari zeigten, daſs irgend welche konstanten Beziehungen zwischen Schmutz-, S.- und Bakteriengehalt einer Milch nicht bestehen. Jedenfalls ist aber eine Milch, die viel Schmutz,

namentlich Fäces und andere in Fäulnis übergehende Substanzen enthält, ohne weiteres als schwer verunreinigt anzusehen. Bei Ggw. auch von Spuren von Fäkalsubstanzen in der Milch kann man stets auf die Ggw. von Bacterium coli schliefsen. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 1025—32. Cagliari. Hygien. u. Zootechn. Lab. d. k. önolog. Schule.) ROTH-Cöthen.

E. Ujhelyi, *Über den Fettgehalt der Milch und dessen Schwankungen.* Um die viel umstrittene Frage zu entscheiden, ob die Fütterung einen Einfluſs auf den Fettgehalt der Milch ausübt, vergleicht Vf. die Milch aus einer groſsen Zahl „herrschaftlich" gehaltener, d. h. auch mit Kraftfutter gefütterter Kühe und solcher aus bäuerlichen Milchgenossenschaften und findet, daſs nur in letzteren zeitweise gröſsere Schwankungen hinsichtlich der Qualität eintreten, ein Einfluſs des Futters ist aber nirgends zu bemerken. Die jahreszeitlichen Schwankungen im Fettgehalt finden ihre Erklärung in der Zeit des Kalbens, welches gewöhnlich im Frühjahr erfolgt, in dieser Zeit ist die Milch am dünnsten und wird erst später im Herbst, beim Trockenwerden der Kühe wieder besser. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 303—13. Juli Magyaróvár. Kgl. ungar. milchw. Versuchsstation.) DITTRICH.

T. Katayama, *Eine kondensierte vegetabilische Milch.* Durch Kochen von gemahlenen, vorher in Wasser geweichten Sojabohnen mit W., läſst sich eine kuhmilchähnliche Fl. von folgender Zus. gewinnen: 92,53% W., 3,02% Protein, 2,13% Fett, 0,03% Rohfaser, 1,88% N-freie Extraktstoffe und 0,41% Asche. Diese *Sojamilch* läſst sich nach den Vers. des Vfs. leicht zu einem haltbaren Prod. kondensieren, das einen erheblichen Nährwert besitzt und zur Herst. mancher Nährmittel vorteilhaft verwendet werden, zum Ersatz von Kuh- oder Muttermilch bei der Kinderernährung jedoch nicht dienen kann. Zum Nachweis dieses Prod. in kondensierter *Milch* können folgende Rkk. dienen: Ein auf Zus. von Na_2CO_3 eintretende Gelbfärbung zeigt Ggw. von Sojamilch an. Bei Verdünnung der verdächtigen Milch mit der doppelten Menge W. und Dest. unter Zusatz einiger Tropfen von verd. H_2SO_4 tritt der charakteristische Geruch der rohen Bohnen hervor. Trennt man das Kasein der Milch mittels Lab ab und setzt zum Filtrat etwas Calciumnitrat, so wird durch einen Nd. die Ggw. des Sojaglobulins (Glycinin) angezeigt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 113—15. April.) MACH.

T. Katayama, *Über die Bereitung eines vegetabilischen Käses aus dem Protein der Sojabohne.* Das in der Sojamilch (s. vorst. Ref.) enthaltene Globulin der Sojabohne (Glycinin), das von OSBORNE u. CAMPBELL (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 419; C. **98**. II. 365) untersucht wurde, läſst sich durch Ca- und Mg-Salze ausfällen und liefert das Töfu genannte Nahrungsmittel, das frisch gefälltem Kasein ähnlich sieht. Bei Verss., aus dem frischen, wenig haltbaren Prod. unter Zusatz von kleinen Mengen Schweizerkäse, Salz und Milchzucker einen vegetabilischen Käse zu bereiten, wurde nach der nötigen Reifezeit ein schwach grau gefärbter, nicht mehr nach Sojabohnen riechender Käse gewonnen, der einen ganz angenehmen, jedoch von dem des Schweizerkäses verschiedenen Geschmack besaſs. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 117—19. April.) MACH.

M. Siegfeld, *Über den Einfluſs der Kokoskuchenfütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes mit besonderer Berücksichtigung der Polenskeschen Zahl.* Bei Verfütterung eines fettreichen Futtermittels an Milchkühe ändert sich das Milchfett genau so, als ob es mit dem betreffenden Fett vermischt wäre, und man hat es also in der Hand, durch Auswahl entsprechender Futtermittel die Zus. des Butterfettes beliebig zu ändern. Um den Einfluſs von Kokoskuchenfütterung, über den

bisher nur LÜHRIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 11; C. **1906**. I. 603) berichtet hatte, zu studieren, verfütterte Vf. Kokoskuchen in zunehmender Menge während einer längern Periode, ca 2 Monate, an 7 meist frischmelkende Kühe und fand, dafs die ziemlich hohe Refraktometerzahl dadurch nicht geändert wird, dafs aber die POLENSKEsche Zahl, welche sonst erst bei einer Erhöhung der Refraktometerzahl steigt, etwas beeinflufst wird und höher wird, aber immer noch die von POLENSKE angegebenen Grenzen nur um ein geringes übersteigt. Weit stärker wird das mittlere Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren, die Jodzahl und die VZ. beeinflufst; die ersteren beiden sinken infolge der Kokoskuchenfütterung, die VZ. steigt. Es verhält sich also die Butter dortiger Kühe genau so, als ob sie mit Kokosfett gemischt wäre. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 289—95. Juli Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) DITTRICH.

Napoleone Passerini, *Über die Menge von Kupfer, die sich im Öl findet, das von mit Kupferkalkbrei behandelten Oliven stammt.* Die Prüfung auf Kupfer geschah durch Einäschern von 100 ccm des betreffenden Öles in einer Platinschale, wobei nur ganz unbedeutende Verluste an Cu eintreten können. Analysen von 18 Ölproben verschiedener Provenienz, die nur zum Teil von Oliven stammten, die mit Kupferkalkbrei (mit 0,5—1% $CuSO_4$) behandelt waren, ergaben stets, auch bei den von nicht behandelten Oliven stammenden Ölen, einen Cu-Gehalt von höchstens 0,5 mg pro kg. Danach enthält Olivenöl als n. Bestandteil Kupfer, jedoch vielleicht am wenigsten von allen anderen aus dem Pflanzenreich stammenden Nahrungsmitteln. Die Behandlung der Bäume mit Kupferkalkbrei erhöht jedenfalls nicht den Gehalt des Olivenöls an Kupfer. Auch ist die Menge des im Olivenöl vorhandenen Kupfers ohne irgend eine schädliche Bedeutung für den tierischen Organismus. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 1033—38. Chem. Lab. des Landw. Inst. Scandicci [Florenz].) ROTH-Cöthen.

N. Hjelte Claussen, *Anläfslich der neuesten Sarcinaarbeit. Berichtigende und ergänzende Bemerkungen.* Vf. sieht in der Arbeit von BETTGES u. HELLER (Wchschr. f. Brauerei **23**. 69; C. **1906**. I. 1039) eine Bestätigung seiner Unterss., die unter dem Titel: „Über die sog. *Sarcinakrankheit des Bieres* und ihre Erreger" (Z. f. ges. Brauw. **27**. 117; C. **1904**. I. 1028), veröffentlicht sind. Die von den genannten Autoren gemachten Auslegungen sucht Vf. zu widerlegen und kommt dabei zu dem Schlusse, dafs sie nur hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit des Pediococcus damnosus gegen saures Ammoniumfluorid von seinen Verss. abweichen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 339—42. 1/6. [April.] Chicago. WAHL-HENIUS-Inst. of Fermentol.) PROSKAUER.

W. Bettges, *Zur Sarcinafrage. Erwiderung auf die berichtigenden und ergänzenden Bemerkungen von H. Hjelte Claussen* (vgl. vorstehendes Referat). Vf. hält an den zusammen mit HELLER veröffentlichten Schlüssen seiner Unterss. fest und erwähnt u. a., dafs der in der verwendeten Betriebshefe vorkommende Pediococcus durch eine 1%ige Lsg. von saurem Fluorammonium getötet wurde. Auch noch in anderen Punkten werden die Auslegungen CLAUSSENs richtig gestellt. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 311—12. 23/6. Kiel. Schlofsbrauerei.) PROSKAUER.

Felix v. Oefele, *Die Ahrweine, ein heimischer Ersatz der Bordeauxweine am Krankenbette.* Vf. legt eine Statistik über rote Ahrweine aus 20 verschiedenen Kellereien vor, aus der ersichtlich ist, dafs die Ahrweine einen einheitlichen und abgeschlossenen Charakter besitzen. Ein gut behandelter Ahrrotwein ist jetzt den mittleren Bordeauxweinen an Gehalt und Geschmack mindestens ebenbürtig. (Pharm. Centr.-H. **47**. 515—19. 28/6. Neuenahr.) DÜSTERBEHN.

Felix v. Oefele, *Deutsche Rotweine von der Ahr.* Vf. bezeichnet die Marke „Blume" des Neuenahrer Winservereins als das Ideal eines Ahrrotweines. Die Zus. dieses Weines ist die folgende: D. 0,9955, Alkohol: 9,99%, Glycerin: 0,833%, Extrakt: 3,187%, Mineralstoffe: 0,253%, Gesamtsäure: 0,637%, flüchtige S.: 0,116%, nichtflüchtige S.: 0,492%, unvergorener Zucker: 0,084%, Polarisation: —0,05°. (Pharm. Centr.-H. **47**. 560—61. 12/7. Neuenahr.) DÜSTERBEHN.

T. Takahashi, *Über Wein aus der Loquatfrucht.* Die Frucht des Loquat, Eriobotrya japonica Lindl., einer subtropischen Rosacee, dient als Nahrungsmittel und besitzt ein kräftiges Aroma und süfsen Geschmack. Aus der 26,43% Trockensubstanz (13,72% Samen und 12,71% Fruchtfleisch) enthaltenden Frucht wurde ein rötlicher *Most* gewonnen, der 7,3% Glucose, 0,395% Pentosane, 3,266% Pektin, 0,2842% Citronensäure, 0,07034% Äpfelsäure und 0,544% Asche enthielt. Weinsäure war nicht vorhanden. Die durch Vergärung von 6 l Saft bezw. 108 hl Most gewonnenen *Weine* (beide unter Zuckerzusatz, letzterer mit Reinhefe vergoren) hatten folgende Zus.: 6,93 bezw. 7,13% A., 0,102 bezw. 0,0873% Glycerin, 0,01194 bezw. 0,145% flüchtige SS., 0,355 bezw. 0,437% nicht flüchtige SS. (als Citronensäure), 0,494 bezw. 0,490% Asche. Im 2. Wein waren ferner 0,284% Glucose u. 3,116% Extraktstoffe vorhanden. Die Weine erinnerten in Geschmack und Aroma an Tokayer. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 111—12. April.) MACH.

Edoardo Peano, *Über die Gegenwart und die Bestimmung von esterartigen Verbindungen im Weine.* Gewöhnlich wird behauptet, dafs beim Altern der Weine die Menge der esterartigen Verbb. zunimmt, ohne dafs nach Vf. irgend ein Beweis hierfür erbracht wäre. Bei der Best. der Ester folgte Vf. der von SCHMITT angegebenen Methode (vgl. K. WINDISCH, „Die chemische Unters. und Beurteilung des Weines", 1898, S. 198), wobei er die Verseifung der Gesamtester in der Wärme vornahm. Diese Modifikation der SCHMITTschen Methode ist allerdings bei süfsen Weinen nicht anwendbar, da dabei leicht Nebenrkk. durch Einw. des Alkalis in der Wärme auf die Zuckerstoffe eintreten können. Aus seinen Unterss. mit 37 Weinproben verschiedener Sorten und Jahrgänge folgert Vf., dafs die Gesamtmenge der Ester durchaus nicht mit dem Alter der Weine zunimmt, vielmehr sich sogar zu verringern scheint, und dafs sie absolut keinen Mafsstab für die Güte oder Minderwertigkeit eines Weines bildet. Die Menge der flüchtigen Ester, speziell des *Essigesters*, scheint beim Altern der Weine etwas zuzunehmen, jedoch wäre dies eher ein Nachteil als ein Vorzug des Alterungsprozesses. Denn es ist ein Zeichen dafür, dafs sich in den Weinen Essigsäure gebildet hat, was doch sicher nicht zur Geschmacksverbesserung beiträgt. Auch theoretisch ist eher anzunehmen, dafs die Ester ab- als zunehmen, da sie bei Ggw. von W. und SS. leicht dissociieren. Schliefslich verwendet man auch in der Technik zur Darst. von *Kognak* lieber frische u. junge Weine als abgelagerte, weil man bei der Dest. der letzteren Essigester erhält, durch den der Kognak leicht entwertet wird. Die Verfeinerung und Veredlung der Weine beim Altern ist daher wohl auf andere Ursachen zurückzuführen. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 963—77. [Juli 1905.] Turin. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

G. A. Venturi, *Neue Untersuchungen über die Inversion von Zucker in 25 Proben von gegipsten Weinen in Sicilien.* Auch diese erneute Unters. bestätigt die früheren (vgl. Vf. und MAGNANINI, Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 714; **37**. 200; C. **1903**. I. 186; **1904**. II. 376) Schlüsse, dafs in gegipsten Weinen weder Schwefelsäure, noch saures Kaliumsulfat sich findet. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 978—86.) ROTH-Cöthen.

O. Lecomte, *Die Trauben der Gegend von Schariare (Persien).* Vf. hat den Saft der weifsen Trauben von Azandēi (I.) und Askari (II.), sowie denjenigen der roten Trauben von Chouchebouland (III.) und Schahaghni (IV.) aus der Gegend von Schariare, 6—7 Farsaks südöstlich von Teheran, analysiert und folgende Werte erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
D.	1,117	1,105	1,101	1,100
W.	71,530	73,570	75,170	72,800
Reduzierender Zucker	24,450	22,620	22,180	23,670
Saccharose	0	1,130	0	0
Dikaliumtartrat	0,457	0,395	0,505	0,348
Freie Weinsäure	0	0,040	0	0
Äpfelsäure und andere Säuren	0,105	0,153	0,323	0,180
N-Substanz	0,412	0,372	0,402	0,455
Mineralsubstanz	0,253	0,135	0,070	0,085
Holzige Substanz	0,375	0,294	0,323	0,362
Nicht bestimmt	2,418	1,291	1,027	2,100

(J. Pharm. Chim. [6] **24**. 24—25. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Paul Fortner, *Über Cider.* Eine scharfe Definition für Cider ist bis heute nicht bekannt; man versteht darunter einen *Obstwein*, d. h. den vergorenen Saft von Obstarten mit Ausnahme der Weintrauben. Vf. untersuchte eine Anzahl Ciderproben des Handels und fand sehr verschiedene Resultate; gewöhnlich war der Alkoholgehalt gering, der Extrakt und der Zucker meist hoch, der Säuregehalt wechselte. Zum Genufs müssen diese Cidersorten mit W. verdünnt werden. Für einen Mafsstab zur einheitlichen Beurteilung des Ciders sind daher eingehende Unterss. der verschiedenen vergorenen Fruchtsäfte nötig; der Name Cider ist nur für diese zuzulassen und Zusätze von Wein und Citronensäure dürften nicht gestattet sein. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 222—26. 30/6. [6/6.] Prag. Deutsche Univ. K. K. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.) DITTRICH.

G. Bode, *Alkoholfreie Getränke.* Vf. wendet sich gegen die zurzeit im Handel befindlichen alkoholfreien Getränke, welche zum Teil aus dünnem Zuckersaft bestehen, der mit einer organischen S., meist Weinsäure versetzt ist, und aufserdem ein aus künstlichen Essenzen hergestelltes „Fruchtaroma“ und einen Anilinfarbstoff enthalten. Vielfach enthielten dieselben auch nicht unbeträchtliche Mengen von Mikroorganismen. Für einen besonderen Fortschritt der kulturellen Entw. der Menschheit kann Vf. die alkoholfreien Getränke nicht halten, im Gegensatz zu den Prodd., welche sich auf natürlichem Wege durch die Wrkg. der Hefezelle erreichen lassen. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 359—62. 14/7.) DITTRICH.

Giovanni Salomone, *Ein Fall der Schwärzung von Fischkonserven.* Vf. berichtet über eine Ölsardinenbüchse, die, aus einer französischen Fabrik stammend, äufserlich ganz unbeschädigt aussah, beim Öffnen aber etwas Gas von Trimethylamin-, bezw. H_2S-Geruch entwickelte. Die Sardinen hatten ein graues Aussehen, das Öl zeigte deutlich alkal. Rk. und enthielt suspendiert feine, schwärzliche Partikelchen. Auch die Wände der Büchse waren deutlich geschwärzt und korrodiert. Bei der Analyse fanden sich in % die Zahlen in Tabelle I.

Das vielleicht schon etwas ranzige Öl hat offenbar das Metall gel., und diese lösende Wrkg. der Fette auf Metalle wird durch die Ggw. von NaCl, Salpeter,

Borsäure und Amine begünstigt. Auch bei anderen Fischkonserven älterer Fabrikation fand Vf. Spuren von Metallen, wie die Tabelle II. zeigt.

Tabelle I.

	Im Büchsenblech	Im Öl	In den Sardinen
Eisen	95—124	0,0185	0,0117
Zinn	3,750	0,0804	0,0703
Blei	1,126	0,0077	0,0056
Arsen	Spuren	Spuren	Spuren
Chlornatrium	—	2,065	1,931
Ammoniumhydroxyd	—	2,1043	

Tabelle II.

Natur der Konserve	NH_4OH	Pb	Sn	Fe	Cu
Sardine	0,1265	0,0073	0,0147	0,0276	Spuren
Thunfisch	0,3467	0,0140	0,0513	0,0103	0,0005
Thunfisch	1,2056	0,0052	0,0746	0,0810	Spuren
Sardine	3,0410	0,0218	0,1041	0,0215	Spuren

Man wird daher dafür sorgen müssen, daſs bei der Fabrikation derartiger Konserven und ihrer Sterilisation möglichste Sorgfalt gehandhabt werde, damit keine Fäulnis der Eiweiſssubstanzen und eine dadurch bedingte H_2S-Entw. eintrete, wodurch die vorwiegend gebildeten Metalloleate in die Sulfide verwandelt werden. (Giorn. Farm. Chim. **55**. 241—44. 15/6. 1906. [21/12. 1905.] Turin.) Roth-Cöthen.

S. Namikawa, *Süſswasseralgen als menschliches Nahrungsmittel.* Neben Meeresalgen werden in Japan auch einige Süſswasseralgen als Delikatesse (besonders als Suppenbeilage) geschätzt. In der getrockneten, zu den Schizophyceen gehörigen Nostoc Phylloderma fand Vf. 81,93% Trockensubstanz, welche enthielt: 24,75% Rohprotein, 0,93% Rohfett, 3,64% Rohfaser, 4,50% Pentosane, 1,86% Galaktan, 12,28% Asche und 58,40 Differenz, hauptsächlich Stärke. Wird das Prod. 2 oder 3 Tage in W. eingeweicht, so zeigt die Fl. dichromatische Eigenschaften: in durchgehendem Licht blaſsrot, im reflektierten rotviolett. Mineralsäuren, auch Essigsäure, führen den Farbstoff in Violett über, Alkalien entfärben ihn, doch wird er bei Zusatz von SS. regeneriert. In dem Prod. wurde auch Lecithin gefunden, Mannan, Zucker und Tannin dagegen nicht. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 123—24. April.) Mach.

F. Filsinger, *Über den Pottaschegehalt der aufgeschlossenen Kakaopulver des Handels.* Im Hinblick auf die Publikation Beythiens (S. 148), welche durch ein gerichtliches Gutachten des Vf. veranlaſst war, bemerkt Vf., daſs von Lührig in Ceylon- und Maracaibo-Rohkakao bis zu 2,11% K_2CO_3 gefunden wurden, und daſs dieser hohe Wert unter Umständen in Abzug gebracht werden muſs. Ein allzu hoher K_2CO_3-Zusatz zum Aufschlieſsen dürfte sich aus Geschmacksgründen von selbst nicht empfehlen. Die Best. des K-Gehaltes, welche Beythien vorschlägt, dürfte manchmal nutzlos sein, da neuerdings auch andere Mittel, wie NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, NaCl oder Mischungen dieser Substanzen zum Aufschlieſsen verwendet werden. (Z. f. öff. Ch. **12**. 246—47. 15/7. [14/6.] Dresden.) Dittrich.

E. Lepère, *Über Zersetzungsvorgänge bei Teigwaren.* Die geringen Werte für alkohollösliche P_2O_5, welche Vf. wiederholt fand (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 461;

C. **1906**. I. 260), sind in einer grofsen Zahl von Fällen offenbar auf Zersetzungsprozesse zurückzuführen, welche in dem hohen Feuchtigkeitsgehalt der Proben ihren Grund haben; derartige Veränderungen sind nicht durch ungünstige Lagerungsbedingungen hervorgerufen, sondern vermutlich auch in einer nicht sachgemäfsen Herstellungsweise zu suchen. In manchen Fällen können auch andere Gründe mitspielen, abgesehen davon, dafs der Gehalt von Lecithin-P_2O_5 in den Rohmaterialen schon sehr schwankt, besitzen auch manche Mehle einen ziemlichen Gehalt daran. Es dürfte daher bei Beurteilung von Eierteigwaren die Best. der Lecithin-P_2O_5 nicht allein ausschlaggebend sein, sondern es mufs jedesmal die Gesamtanalyse dazu herangezogen werden. Zum Nachweis des Verbleibes der durch Zers. der Lecithin-P_2O_5 abgespaltenen *Phosphorsäure* extrahiert Vf. mit Orthophosphorsäure versetzte Wassernudeln mit A. u. erhält nur die aus dem Mehl stammende P_2O_5; die zugesetzte Phosphorsäure ist vom Mehl offenbar von den darin enthaltenen Eiweifskörpern gebunden worden. Dies ist wichtig, da durch P_2O_5-Zusatz der Gehalt an alkohollöslicher P_2O_5 nicht erhöht werden kann. Zum Schlufs wendet sich Vf. gegen die von MATTHES (Chem.-Ztg. **30**. 250; C. **1906**. I. 1511) erhobenen Angriffe. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 226—33. 30/6. [12/6.] Leipzig. Lab. v. Dr. KALLIR.) DITTRICH.

Rana Bahadur, *Über die Zusammensetzung des Markes der japanischen Orange.* Das nach Entfernung alles Löslichen verbleibende Mark der Orange enthielt 12,16% W., 5,27% Protein, 1,28% Ätherextrakt, 2,15% Asche, 18,91% Galaktan, 27,72% Pentosan und 32,51% Zellulose. Vf. hebt hervor, dafs der unl. Teil der Orange Polyanhydride von Zuckern enthält, die in dem Saft nicht vorhanden sind. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 121—22. April.) MACH.

Frank E. Lott u. C. G. Matthews, *Bierhefe als Nebenprodukt.* Seit einigen Jahren finden Präparate aus Bierhefe unter verschiedenen Namen Verwendung als Nährmittel, Futter- u. Düngestoffe, Vejos, Sitogen u. Mannit haben, wie Vff. zeigen, ähnliche Zus. wie LIEBIGs Fleischextrakt, Bovril u. andere u. besitzen meist höheren N-Gehalt. Interessant ist es, dafs die Pilzmasse z. B. vom Champignon in ihrer Zus. mit derjenigen von Bierhefe übereinstimmt. Durch Zumischen von Getreide erhält man Futterstoffe und durch Zugabe von Gips und Kalk Düngemittel, welch letztere unter dem Namen Plasmite, Protorex, Triterfex im Handel sind. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 566—67. 30/6. [26/4.*] Burton-on-Trent.) DITTRICH.

August Hesse, *Salzuntersuchungen.* Das zum Salzen der Butter verwendete Salz ist für Geschmack, Haltbarkeit etc. der Butter äufserst wichtig. Vf. untersuchte deshalb eine grofse Zahl in Mecklenburg benutzter Salzsorten; der NaCl-Gehalt schwankte von 97,59—99,63% (auf wasserfreies Salz berechnet) CaO von 0,04 bis 0,55%, H_2SO_4 von 0,27—1,19%, die übrigen Bestandteile (aus der Differenz berechnet) von 0,0—0,97%; Eisen war nur in Spuren vorhanden. Der Mg-Gehalt, dem gewöhnlich der bittere Geschmack zugeschrieben wird, war sehr gering, 0,0 bis 0,37%; er ist ohne Einfluſs auf Hygroskopizität u. Geschmack; denn Butter, welche mit Salz, das 2% Mg-Salze enthielt, bereitet war, schmeckt nicht bitter; es mufs also wohl das Zusammenwirken sämtlicher Salzbestandteile mit den Buttermilchbestandteilen den bitteren Geschmack hervorrufen. *Schwefelsäure* dürfte, da sie an verschiedene Basen gebunden ist, wenig von Einfluſs sein, dagegen gibt *Eisen* der Butter leicht einen öligen u. metallischen Geschmack. Äufserst wichtig ist die Feststellung der *scheinbaren Dichte*, d. h. des Gewichtes gleicher mit verschiedenem, grobem u. feinem Salz angefüllter Gefäfse; bei einem Liter schwankt dies von 650,8 bis 1015,3 g. Da man Salz zum Salzen der Butter stets abmifst, nicht abwägt, so

wird von feinem Salz relativ mehr als von grobem genommen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 295—302. Juli. 1906. Güstrow.) DITTRICH.

Medizinische Chemie.

Alois Velich, *Beitrag zum Experimentalstudium von Nebennierenglucosurie.* Nach intraabdominaler oder subkutaner Injektion von Nebennierenextrakt bei Fröschen stellte sich Zuckerausscheidung ein. Die Nebennierenglucosurie ist von der Wrk. des Extraktes auf das Pankreas nicht abhängig, denn auch bei den des Pankreas beraubten Fröschen läfst sich die Zuckerausscheidung schon während der ersten Stunden nach der intraabdominalen Injektion nachweisen, während nach bloſser Exstirpation des Pankreas die Glucosurie erst am 2. bis 5. Tage nach der Exstirpation eintritt. Analog indifferent verhalten sich die Milz, der Darm, die Hoden und Eierstöcke. Dagegen ist das Entstehen der Zuckerausscheidung durch den Harn nach Injektionen des Nebennierenextraktes an den guten Ernährungszustand und an die Leber, bezw. an die Glykogenreserve in der Leber gebunden; diese Reserve wird bei hungernden Fröschen auf Kosten der Fettkörper erneuert. (VIRCHOWs Arch. **184**. 345—59. 1/6. Prag. Inst. f. exp. u. allg. Pathol. K. K. Böhm. Univ.) PROSKAUER.

Ernst E. Sundwik, *Über die wirksamste Hilfe bei Cyankaliumvergiftungen.* Vf. verwirft das 2%ig. H_2O_2, weil es bei der Berührung mit dem lebenden Gewebe fast sofort in O und H_2O zerfällt, und empfiehlt anstatt dessen die Anwendung eines Gemisches von gebrannter Magnesia mit Ferri- und etwas Ferrosalz, wobei das MgO im Überschufs zugegen sein mufs. (Pharm. Centr.-H. **47**. 519. 28/6. Helsingfors.) DÜSTERBEHN.

Archibald E. Garrod und **W. H. Hurtley**, *Über Cystinurie.* Vff. berichten über zwei Fälle von Cystinurie. Es handelt sich um ein 19jähriges männliches Individuum und um einen jungen Knaben. In beiden Fällen lieſsen sich keine Diamine nachweisen, auch andere Aminosäuren als Cystin, wie Leucin und Tyrosin, waren nicht vorhanden, dagegen wurde beim ersteren Falle eine Verb. isoliert, welche noch nicht identifiziert werden konnte, jedoch mit dem Tryptophan im Zusammenhang zu stehen scheint. Dem ersten Patienten wurde Arginin eingegeben. Es erschien kein Putrescin im Harn, auch Tyrosin wurde glatt abgebaut. (Journ. of Physiology **34**. 217—23. 1/5. Lab. for chemical Path. St. Bartholomew's Hospital.) ABDERHALDEN.

A. Vivien, *Rolle des Zuckers und der Phosphorsäure in der Ernährung der Diabetiker und der Albuminuriker.* In mehreren Fällen von Albuminurie infolge Schwangerschaft wurden Ca- und Eisenphosphat (45 g im l eſslöffelweise) mit Erfolg gegeben. In einem Fall von Diabetes verminderte Darreichen von Zucker in der Nahrung die Ausscheidung von Zucker in dem Harn ganz bedeutend. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1282—86. Mai. Mitteilung im 6. Kongr. f. angewandte Chemie in Rom 1906.) RONA.

A. Baumgarten u. **H. Popper**, *Über die Ausscheidung von Acetonkörpern bei Erkrankungen des weiblichen Genitales.* Vff. fanden bei allen beobachteten Fällen von Extrauteringravitäten mit Blutungen in die Bauchhöhle eine beträchtliche Vermehrung der Acetonkörper. Bei einigen Fällen, wo die Anamnese, sowie der klinische Befund — Ggw. von Kolostrum, weichelastischer, fluktuierender, hinter dem Uterus liegender, den Douglas vorwölbender Tumor — für eine Hämatokele zu

sprechen schienen, sprach das konstante Fehlen von Aceton und Acetessigsäure gegen das Bestehen einer solchen. In differentialdiagnostisch schwierigen Fällen, wo es sich um die Entscheidung zwischen Adnextumoren u. Cysten einerseits und Hämatokelen andererseits handelt, wird das konstante V. von gröfseren Mengen Aceton und Acetessigsäure im Harn als unterstützendes Moment für die Diagnose der Hämatokele herangezogen werden können. β-Oxybuttersäure konnte in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden. (Wien. klin. Wchschr. **19**. 334—36. 22/3. Wien. Pathol. chem. Lab. u. gynäkol. Abtlg. d. Krankenanst. „Rudolfstiftung".)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmaceutische Industrie.* Bericht über Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1905. (Die Chem. Ind. **29**. 244—52. 15/5.; 274—84. 1/6.)
BLOCH.

E. Rupp, *Über die chemische Prüfung von Pflanzenpulvern.* Vf. empfiehlt den Apothekern, neben der mkr. Unters. eine chemische Prüfung der Pflanzenpulver vorzunehmen, die in erster Linie in einer Best. des Aschen- und Extraktgehalts zu bestehen hätte, und die erhaltenen Resultate in der Fachpresse zu veröffentlichen. Im Anschluſs hieran teilt Vf. einige Fälle von Verfälschungen durch ganz oder teilweise extrahiertes Material mit. Solange die Praxis noch kein umfangreicheres Analysenmaterial geliefert habe, könnten die von der österreichischen Pharmakopöe aufgestellten Grenzzahlen als Norm gelten. Diese Grenzzahlen werden mitgeteilt. (Apoth.-Ztg. **21**. 485—88. 16/6.)
DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Chinoform* ist eine neue Bezeichnung für Chininformiat. Unter dem gleichen Namen befindet sich übrigens bereits ein antiseptisch wirkendes Formaldehydkondensationsprod. der Chinagerbsäure im Handel. — *Euhdmose*, ein fl. Nähr- und Kräftigungsmittel, soll neben organisch gebundener Phosphorsäure vornehmlich Lecithinphosphorsäure, Fe und 34% N-Substanz enthalten. — *Mammosan*, ein Mittel gegen Euterentzündung etc., besteht im wesentlichen aus einer mit O imprägnierten Salbengrundlage. — *Tao*, ein Nährmittel für Lungenkranke, ist eine lecithinhaltige Perubalsam-Roboratmischung, die nach dem Verf. von SARASON (Pharm. Zeitung **49**. 978; C. **1905**. I. 284) aus 2,38% Lecithin, 90,48% Protein, 5% Perubalsam, 1,96% Dikaliumphosphat und 0,175% NaCl bereitet u. in Form von Waffeln, die pro Stück 0,5 g Perubalsam, 0,25 g Lecithin u. 9,25 g Roborat enthalten, gegeben wird. — *Visvit*, ein Nähr- u. Kräftigungsmittel, soll neben Hämoglobineiweifs die Nährstoffe von Milch, Eiern u. Cerealien enthalten. — *Gadose* ist das von freien Fettsäuren, Seifen und Aschebestandteilen befreite Fett der Dorschleber von wollfettähnlicher Zus.; gelbe, salbenartige M., F. 33,5—36°, l. in Ä., Chlf., CS_2, wl. in A., VZ. 167,0, SZ. 0, Jodzahl 89,67. Wird neuerdings mit einem Zusatz von Wollfett in den Handel gebracht; F. 37,5°. VZ. 152, SZ. 0, Jodzahl 43,7. — *Rheusinal* soll 6,4% Chlorjodfettsäuren, 0,5% Senföl u. 14% Salicylsäure in alkoh. Lsg. enthalten. — *Blenal* ist Santalolcarbonat. — *Degrasin* ist ein sehr konz., ungiftiges Schilddrüsenpräparat, bei dessen Herst. jede sekundäre Zers. der rohen Drüse vermieden worden ist. — *Omorol* ist eine in W. unl., in Gewebefil., Sekreten etc. zu 3% l. Silbereiweifsverb., welche 10% Ag in maskierter Form enthält. — *Tannisolum* ist ein Kondensationsprod. von Formaldehyd u. Tannin. — *Dijosolsalze* sind die Salze der Dijod-p-phenolsulfosäure. — *Duroform* ist ein Salbenstift, welcher 33,3% Formaldehydlsg. enthalten soll. — *Herbacol* ist HERBABNY's Kalkeisensirup mit 7% sulfoguajakolsaurem K.

wird von feine[illegible]

Septol ist eine 20% Ag in maskierter Form enthaltende Verb. der Formaldehydmilchsäure mit Ag, gelblich weißes, in W. all., lichtempfindliches Pulver, dessen wss. Lsg. bereits beim Erwärmen Formaldehyd abspaltet. — *Supranefran* ist ein Nebennierenpräparat in 1%ig. haltbarer Lsg. — *Ureol* enthält 4 Teile Hexamethylentetramin, 3 Teile benzoesaures Na und 1 Teil benzoesaures Li. — *Adyrmin* ist eine kons., etwa 16%ig. Lsg. von basisch ameisensaurer Tonerde. — *Nrs-Sidonal* ist nach ZERNIK ein Gemisch aus rund 75% Chinid, $C_7H_{10}O_4$, u. 25% Chinasäure, $C_7H_{12}O_6 \cdot H_2O$. — *Plejadin* besteht angeblich aus Antipyrin- u. Phenacetidinsalicylat. — *Salimenthol* ist der Salicylsäurementhylester von BIBUS u. SCHEUBLE, eine hellgelbe, fast geschmacklose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, *Samol* eine 25% Salimenthol enthaltende Salbe. — *Sonatin* ist eine Lsg. von Benzylbenzoat in Ricinusöl, entspricht also dem Peruol. — *Stenol* ist ein gleiche Teile Kaffein u. Theobromin enthaltendes granuliertes Pulvergemisch. — *Utrogen* soll wie Pyrenol (Benzoylthymylnatriumbenzoyllooxybenzoat) zus. sein. — *Vestosol* ist ein neues Formalinpräparat gegen Hyperidrosis, eine weifsgelbliche Salbe ohne stechenden Formalingeruch. — *Antirheumol* ist eine 20%ig. Lsg. von Salicylsäureglycerinester in Glycerin. — *Citrorheumin* ist ein Gemisch aus 10 g Citarin, 0,01 g Colchicin, 1 g Chininsulfat u. 5 g Citronensäure — *Conephrin* ist eine Cocain u. Paranephrin enthaltende Lsg. — *Eupicin* ist ein Präparat aus den wirksamen Bestandteilen des Nadelholsteers in Verb. mit Formaldehyd. — *Haemotrophinum arseniatum* ist ein Hämoglobinpräparat mit 0,005% As. — *Herbstkatarrhserum* wird wie das Pollantin unter Verwendung der Pollenkörner von Ambrosiaceen, Solidagineen und Gramineen hergestellt. — *Rhinoculinpräparate* zur Behandlung von Nase u. Auge bei Heuschnupfen, enthalten Paranephrin und Anästhesin. — *Sudoformal* ist eine weiche Seife mit 10, bezw. 40% Formalin. — *Sudol* ist ein Gemisch aus 65% Wollfett, 15% Glycerin, 15% Paraffinsalbe, 3% Formaldehyd u. 2% Gaultheriaöl. — *Sulfopyrin* ist nach ZERNIK ein Gemisch aus rund 86,5% Antipyrin u. 13,5% Sulfanilsäure. — *Virisanol.* ein Aphrodisiakum, enthält als wirksame Bestandteile angeblich Extr. Muirae Puamae spiss. und Ovolecithin. — *Zinkonal* ist ein dem MERCKschen Zinkperhydrol ähnlich zus. Präparat. (Pharm. Zeitung **51**. 438—39. 16/5. 449. 19/5. 481—82. 30/5. 503. 6/6. 514. 9/6. 546. 20/6. 556. 23/6. 592. 4/7. 624—25. 14/7.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

S. Suzuki, *Über die Bildung des Humus.* Je 100 g trockener, grob zerkleinerter Blätter von Quercus serrata wurden im Erlenmeyerkolben mit 200 ccm W. befeuchtet ohne Zusatz (I.), unter Zusatz von 5 g $MgCO_3$ + 0,5 g K_2HPO_4 (II.), von 5 g $CaCO_3$ + 0,5 g K_2HPO_4 + 0,5 g $MgSO_4$ (III.) und von 5 g $CaCO_3$ (IV.) mit Humuserde geimpft und das im Laufe der Zeit gebildete CO_2 bestimmt. Ferner wurde die Wrkg. einer Infektion durch eine Penicilliumart auf das sterilisierte, mit 5 g $MgCO_3$ + 0,5 g K_2HPO_4 versetzte Medium (V.) geprüft. Der in fast 10 Monaten gebildeten CO_2-Menge zufolge begünstigte $MgCO_3$ den Zersetzungsprozefs, während $CaCO_3$ ihn verzögerte. K_2HPO_4 verstärkte ebenfalls die CO_2-Entw. In V. war die B. von CO_2 nur etwa $^1/_3$ so stark wie in I. Mit der CO_2-Entw. ging die Änderung der Farbe, der Zerfall der Gewebe und die Entw. von Mycel parallel. Nach 11 Monaten war die Farbe der Blatteilchen bereits sehr dunkel und ihr Zusammenhang fast aufgehoben. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 95—99. April.) MACH.

S. Maki und **S. Tanaka**, *Regenerierung von überkalktem Boden.* Vff. haben

ähnlich wie NAKAMURA (Landw. Jahrbb. **34**. 141; C. **1905**. I. 895) den Kalküberschufs eines Bodens (hier künstlich herbeigeführt) dadurch auszugleichen gesucht, dafs MgO in Form von $MgSO_4 + 7$ aq zugegeben wurde. Auf einem armen Lehmboden wie auf einem fruchtbaren Sandboden wirkte $^1/_{20}$ der MgO-Menge, die zur Erzielung eines Verhältnisses von $CaO : MgO = 1 : 1$ nötig gewesen wäre, am günstigsten auf den Ertrag von Gerste. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 61—65. April.) MACH.

Oswald Schreiner und **George H. Failyer**, *Die Absorption von Phosphaten durch den Boden.* Es scheint, dafs der Gehalt eines Bodens an Phosphaten konstant u. nur abhängig von seiner chemischen Zus. ist. Bei der grofsen praktischen Bedeutung dieser Frage wurden systematische Unterss. angestellt über die Absorption von Phosphaten durch Boden, die Entfernung des absorbierten Phosphates und die Entfernung des ursprünglich im Boden enthaltenen Phosphates. Zur Verwendung kamen 4 verschiedene Erdsorten, Ton, Lehm, sandiger Lehm und feiner Sand. In einem eigens konstruierten Absorptionsgefäfs wurden diese mit strömender Lsg. von Calciummonophosphat und solcher von Dinatriumphosphat behandelt und ihr Gehalt an Phosphat von Zeit zu Zeit bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: Bedeutet A den Maximalgehalt, den eine Erdsorte aufnehmen kann, und y den Betrag an PO_4, den sie nach Behandeln mit v Litern Lsg. aufgenommen hat, so ist $\frac{dy}{dv} = k\,(A - y)$. Entsprechend gilt für das Auswaschen des Phosphates die analoge Gleichung $\frac{dy}{dv} = k\,(y - B)$. Die ersten beiden Bodensorten haben die gleichen Zahlenwerte für A u. k sowohl für Lsgg. von $Ca(HPO_4)_2$ wie für Na_2HPO_4, die letzten beiden ein beträchtlich geringeres Absorptionsvermögen A, besonders für das Natriumphosphat. Obwohl das Phosphat im Boden unl. gemacht wird u. nur schwer ausgewaschen werden kann, geht es doch langsam, aber sicher in die Bodenfl. über. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 239—63. April. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington D. C.) SACKUR.

Oswald Schreiner u. **George H. Failyer**, *Die Absorption von Kalium durch den Boden.* (Forts. vom vorsteh. Ref.) Die App. und Methoden waren die in der früheren Arbeit benutzten. Der K-Gehalt in der Fl. wurde kolorimetrisch bestimmt. Die Erdsorten wurden erst mit KCl-Lsg. behandelt und dann mit W. gewaschen. Für die Adsorption und das Auswaschen gelten dieselben Gleichungen wie für die analogen Vorgänge bei den Phosphaten. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 361 bis 369. Mai. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington D. C.) SACKUR.

K. Asō und **Rana Bahadur**, *Über den Einfluſs der Reaktion des Düngers auf den Ertrag.* In Sand- und Bodenkulturen wurde die Wrkg. verschiedener Kombinationen des neutralen Dinatriumphosphats, des sauren Mononatriumphosphats, des physiologisch sauren Ammoniumsulfats und des physiologisch alkal. Natriumnitrats studiert. Die bei diesen Verss. an Erbse, Gerste, Reis und Zwiebel gemachten Beobachtungen lassen erkennen, dafs kleine Änderungen in der Rk. der Düngung oft einen viel gröfseren Einfluſs auf den Ertrag besitzen, als man anzunehmen geneigt ist, und dafs dieser Einfluſs bei den einzelnen Kulturgewächsen sehr verschieden ist. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 39—46. April.) MACH.

K. Asō, *Über den Düngewert des Calciumcyanamids.* Vergleichende Vegetationsverss. mit Buchweizen, Sesam, Hochland- und Sumpfreis und Hanf haben ergeben,

daſs das Calciumcyanamid ein wirksamer *Stickstoffdünger* ist, der dem Ammoniumsulfat und dem Chilesalpeter nicht unterlegen ist. Nur auf einem Sumpfboden, der sehr humusreich u. moorbodenartig war, wurden weniger befriedigende Resultate erzielt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 47—52. April.) MACH.

R. Inamura, *Die Wirksamkeit von Calciumcyanamid unter verschiedenen Bedingungen.* Da Calciumcyanamid im Boden in $CaCO_3$ und NH_3 umgewandelt wird und demnach ein alkal. Dünger ist, hat Vf. festzustellen gesucht, ob eine gleichzeitige Düngung mit P_2O_5 in Form des sauren Doppelsuperphosphats besser wirkt als die in Form des neutralen Dinatriumphosphats. Topfverss. mit Brassica chinensis ergaben in der Tat bei Anwendung der ersten Kombination einen höheren Ertrag. Für Brassica ist die neutrale Rk. am günstigsten. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 53—55. April.) MACH.

K. Asō, *Der Düngewert verschiedener Kaliumverbindungen bei Gerste und Reis.* Mehrjährige mit Gerste u. Reis durchgeführte Vegetationsverss. haben zu folgenden Schlufsfolgerungen geführt: 1. Kaliumchlorid verkürzte die Blütezeit und erhöhte den Körnerertrag; es erzeugte bei der Gerste den höchsten Erntequotienten (Korn : Stroh), drückte dagegen bei Reis den Ertrag etwas herunter. — 2. Der Düngewert des kieselsauren Kaliums war in mehreren Fällen der höchste; das Martellin kann daher als ein geeigneter K_2O-Dünger für Gramineen bezeichnet werden. — 3. Während das Chlorid günstig auf die Körnerbildung wirkte, begünstigte das Sulfat mehr den Strohertrag. — 4. Das Carbonat war dem Sulfat überall da unterlegen, wo es in Verb. mit dem physiologisch alkal. Dinatriumphosphat gegeben wurde. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 67—72. April.) MACH.

S. Namikawa, *Über die Wirkung verschiedener Kalidünger auf das Wachstum von Colocasia antiquorum.* Bei Colocasia, deren stärkereiche Knollen unter dem Namen sato-imo (*Zuckerkartoffel*) in Japan als Nahrungsmittel dienen, wurde in Parzellenverss. auf einem gekalkten Lehmboden die Wrkg. von *Holzasche, Kainit* und 30%ig. *Kaliumsalz* verglichen. Dem Knollenertrag zufolge zeigte sich Kainit und 30%ig. Salz als gleichwertig und der Holzasche überlegen. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 73—74. April.) MACH.

K. Asō, *Über die Anwendung von Chilesalpeter als Kopfdünger bei einigen japanischen Kulturgewächsen.* Bei Hochlandreis und Sesam erwies sich eine Kopfdüngung mit Chilesalpeter bei Parzellenverss. als wenig wirksam, erhöhte dagegen bei Colocasia antiquorum erheblich den Ertrag an Knollen. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 75—76. April.) MACH.

Ludwig Jacob, *Fütterungsversuche mit einer aus den einfachen Nahrungsstoffen zusammengesetzten Nahrung an Tauben und Ratten.* Fütterung mit reinen Nahrungsstoffen (Kaseïn, Stärke, Zucker, Fett und Milchasche, auch Zellulose) konnten die Tauben auf die Dauer nicht ertragen, wovon der Grund hauptsächlich in der physikalischen Beschaffenheit des Futters zu suchen ist. Bei Ratten hingegen war die Erhaltung der Tiere mit reinen Nahrungsstoffen auch auf die Dauer (124 Tage) möglich. (Ztschr. f. Biologie **48**. 19—62. München. Physiol. Lab.) RONA.

Frz. Schmidt, *Beschaffenheit und Begutachtung von Erdnufsabfällen.* Die in letzter Zeit bei Erdnufskuchenfütterung manchmal gemachten schlechten Erfahrungen glaubt Vf. weniger auf Pilzsporen, sondern auf atmosphärische Einflüsse zurückzuführen, die ähnlich wie 1883 bei Baumwollensaatmehl nur vorübergehend sein

dürften. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 242—46. 15/7. [16/6.] 13/6.* Hamburg. 8. Lab. von Dr. AD. SCHENK. Vortrag im Verein Deutscher Grofshändler in Dünge- u. Kraftfuttermitteln. Berlin.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Tarugi und **A. Calamai**, *Über das bleisilberhaltige Mineral von Rosseto auf der Insel Elba.* Ein Erzmuster von dem neuentdeckten *Bleiglanzvorkommen* von Rosseto bei Rio auf der Insel Elba zeigte folgende Zus. in %:

Gesamtblei	Si	S	CO_2 (ber.)	Fe_2O_3	Ag	Cu
77,500	6,660	10,600	2,915	1,020	0,121	0,589

Wasser	CaO, MgO, Al_2O_3, organische Substanz und Verluste
0,047	0,548

Daraus ergibt sich folgende Zus.:

PbS	$PbCO_3$	Ag_2S	CuS	Si	Fe_2O_3	W.
77,903	12,947	0,138	0,737	6,660	1,020	0,047.

Nach dieser Analyse, die das Mittel mehrerer Bestst. darstellt, handelt es sich um ein Erz, dessen Verarbeitung auf Blei wie auf Silber sich wohl verlohnen würde. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 366—69. 14/6. 1906. [1/8. 1905.] Pisa. Inst. f. angew. Chemie.) ROTH-Cöthen.

C. Richard Böhm, *Das Vorkommen der seltenen Erden.* Vf. gibt eine Zusammenstellung u. genaue Beschreibung (Fundort, spez. Gewicht, chem. Zus. und Literatur) der Mineralien, welche seltene Erden enthalten. (Die Chem. Ind. **29**. 320—32. 1/7.; 350—61. 15/7.) BLOCH.

S. L. Penfield und **W. E. Ford**, *Über Stibiotantalit.* Das Mineral wurde zunächst von GOYDER in Australien in Gestalt von Flufsgeschieben gefunden, neuerdings aber in der Nähe der Mesa Grande, California, entdeckt. Der letztere Ort ist derselbe, von dem STERRETT (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 459; C. **1904**. II. 469) die wunderbaren Turmaline beschrieb. Der Stibiotantalit tritt hier in Gestalt hemimorph-rhombischer Kristalle auf (0,7995 : 1 : 0,8448), die in bezug auf das Achsenverhältnis, Habitus und Auftreten einiger Formen Ähnlichkeit mit dem Columbit aufweisen. Das Mineral besitzt stärkere Lichtbrechung als der Diamant, hohe Doppelbrechung und wunderbaren Glanz. Durch Zwillingsbildung wird der Habitus der Kristalle oft regulär. In chemischer Hinsicht liegt ein isomorphes Gemisch von $(SbO)_2Nb_2O_6$ u. $(SbO)_2Ta_2O_6$ vor, dessen D. je nach dem Verhältnis von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 in den weiten Grenzen von 5,98—7,37 schwankt. In der unten angegebenen Analyse 1 sind, wie sich aus den D.-Verhältnissen berechnen läfst, 36,35 Ta_2O_5 und 18,98 Nb_2O_5, in 2 dagegen 11,16 Ta_2O_5 u. 39,14 Nb_2O_5 enthalten. Eine exakte Trennung von Nb und Ta ist bekanntlich noch nicht möglich.

	$(Ta, Nb)_2O_5$	Sb_2O_3	Bi_2O_3	Summe	D.
1.	55,33	44,26	0,33	99,92	6,72
2.	50,30	49,28	0,53	100,11	5,98

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 61—77. Juli. Mineral. Lab. of Yale Univ. New Haven.) ETZOLD.

R. P. D. Graham, *Zwei interessante Pseudomorphosen in der Mineraliensammlung der Mc Gill-Universität.* 1. *Orthoklas nach Laumontit* inkrustiert bei Templeton, Ottawa County (Quebek), dunkelgrünen Pyroxen und bräunlichen Phlogopit. Die Pseudomorphosen sind von überraschender Schärfe, Härte 6, D. 2,56, Zus. 1. Durch den vollständigen Übergang in Orthoklas u. den Li-Gehalt erinnern sie an den Weissigit Jenzschs. — 2. *Pseudomorphose nach Korund* von Perth, Kanada. Der 5 Zoll lange und 2 Zoll dicke Kristall (Prisma, Pyramiden, Basis) war aufsen teilweise mit Turmalin bedeckt und bestand im Inneren hauptsächlich aus einer blafs apfelgrünen, fettig anzufühlenden M., in welcher weifse und fleischfarbene Calcite, sowie Flitterchen von Pennin und Damourit, schliefslich auch Turmaline verstreut lagen. Das grüne Material hat Härte 2—3, D. 2,6. Die an nicht völlig reiner Substanz vorgenommene Analyse 2 führt nicht auf ein bestimmtes Mineral, letzteres erinnert aber durch rektanguläre Spaltbarkeit an den Wilsonit der Pinitgruppe und andere Pseudomorphosen nach Skapolith. Der Korund mag also zunächst in Skapolith und dieser in Pinit übergegangen sein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Glühverl.	Summe
1.	63,12	19,83	0,67	—	—	0,24	15,13	0,52		0,89	100,40
2.	43,05	30,28	3,30	0,49	1,85	6,70	3,68	0,92	—	10,70	100,97

(Am. J. Science, Silliman [4] **22**. 47—54. Juli. Mc Gill Univ. Montreal.) Etzold.

E. H. Kraus und **C. W. Cook**, *Datolith von Westfield, Massachusetts.* Aufserordentlich schöne und reine, aus Klüften stammende Kristalle führten nach Danas Aufstellung auf 0,63482 : 1 : 1,26567, $\beta = 90° 9'$. Die Analyse entspricht sehr gut der Formel $HCaBSiO_5$. D. 3,0058.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	H_2S	Summe
37,59	0,10	0,15	34,69	0,315	21,85	5,715	100,41

(Am. J. Science, Silliman [4] **22**. 21—28. Juli. Mineralog. Lab. Univ. of Michigan.) Etzold.

G. Tschermak, *Metasilikate und Trisilikate.* Vf. hat die Best. des Knickpunktes seiner Trocknungskurven dadurch genauer gemacht, dafs er an jedem Tage zwei Wägungen ausführte (vgl. Z. f. physik. Ch. **53**. 349; C. **1905**. II. 1408) u. entwickelt die durchzuführende Rechnung. Von Orthosilikaten untersuchte er folgende: 1. Willemit, Zn_2SiO_4, von Franklin Fournace; die durch Methylenblau schwarzblau gefärbte S. enthielt am Knickpunkte 36,91% H_2O (theoretische Zahl 37,37). — 2. Monticellit, $CaMgSiO_4$, von Magnet Cove, Arkansas, lieferte dieselbe S., gefunden wurden 37,91% H_2O. — Die Metasilikate scheiden bei der Zers. durch ziemlich konz. HCl ein Prod. ab, das unterhalb flockig, oberhalb gallertig erscheint. Letzterer Teil wird durch W.-Zusatz auch flockig. U. Mkr. läfst die gereinigte Kieselsäure noch hier und da die Umrisse der Splitter des ursprünglichen Pulvers erkennen. Sie hat beim Knickpuukt die Zus. H_2SiO_3 mit D. 1,797 und 22,98% H_2O und wird, eben trocken geworden und pulverig aussehend tief berlinerblau durch Methylenblau gefärbt. Merkwürdigerweise verhält sich der Olivin wie ein Metasilikat. Olivinbomben aus dem Basalttuff von Kapfenstein lieferten nämlich die eben beschriebene S. mit 22,19—23,79% H_2O. Diese S. nahm in trockner Luft beständig an Gewicht ab, eine Probe ergab, ein Jahr über Chlorcalcium gehalten, einen Glühverlust von 7,95%. Zu dem gleichen Resultate führte die Unters. des sicher nicht vulkanischen Olivins aus den Tauern. Hiernach nimmt Vf. im Olivin die zweiwertige Gruppe MgOMg an, schreibt den fl. Olivin $MgOMgSiO_3$ u. setzt im kristallisierten ein höheres — mindestens das doppelte Molekulargewicht voraus —. Das

Calciumsilikat $CaSiO_3$ bildet, durch Schmelzen erhalten, hexagonale Kristalle und liefert eine Säure mit 22,55% H_2O, die mit der Metakieselsäure nahe übereinstimmt. Für den fl. Zustand wird die einfache Formel, für den kristallisierten mindestens das dreifache Molekulargewicht angenommen. — Die Wollastonitgruppe gibt eine S., welche sich fast genau wie die der Metasilikate verhält. Der hierher gehörige Pektolith, $HNaCa_2Si_3O_9$ (Bergenhill), lieferte S. mit 22,70% H_2O (D. 1,810—1,814), die auch weiterhin W. abgab, bis nach 3 Monaten das Gewicht konstant wurde. Jetzt betrug der W.-Gehalt 17,44%, entsprach also der 16,59% fordernden Formel $H_4Si_3O_9$. Durch Behandlung der frischen S. mit verd. HNaO wurde eine Lsg. erzielt, in der sich genau das Verhältniss Si_3Na_2 herausstellte (bei der Metakieselsäure Si_1Na_1), hieraus ist auf eine höhere Zus. als bei der Metakieselsäure, nämlich auf $H_6Si_3O_9$ (*Pektolithsäure*) zu schliefsen. — Der Wollastonit, $Ca_3Si_3O_9$, von Orawitza im Banat, liefs eine S. mit 22,26% H_2O abspalten, dürfte demnach als pektolithsaures Calcium aufzufassen sein. Übrigens erwies sich jene S. als wenig beständig, sie scheint in Ortho- und Metakieselsäure zu zerfallen, gab auch bei 15° nach 3 Monaten konstant den Glühverlust von 16,87%, entsprach also dann der Zus. $Si_3O_5H_4$. — *Granatsäure*, $H_4Si_3O_8$, D. 1,910—1,906, durch Methylenblau blafs- bis hellblau färbbar, wurde der schweren Angreifbarkeit der sie liefernden Minerale wegen bei ca. 70° erhalten, dürfte aber nach Verss. alsdann doch noch in der ursprünglichen Form vorliegen. Grossular vom Wilniflufs lieferte S. mit 17,71% H_2O, während der S. $H_4Si_3H_2$ 83,41% SiO_2 und 16,59% H_2O entsprechen. Vergleicht man die S. mit dem Grossular $Al_2Ca_3Si_3O_{12}$, so erscheint letzterer als das neutrale Alumosilikat $(CaOAlO)_3CaSi_3O_8$. Dieselbe Säure im Zoisit $HCa_2Al_3Si_3O_{13}$ schreibt für denselben die Gruppierung $AlOH(CaOAlO)_3Si_3O_8$ vor. Der Epidot enthält die nämliche S. (17,35% Glühverlust) und erscheint als Gemisch von $FeOH(CaOAlO)_3Si_3O_8$ u. $AlOH(CaOAlO)_3Si_3O_8$. Die S. im Prehnit, $H_6Ca_2Al_2Si_3O_{13}$, ergab 17,65% H_2O, dieses Mineral ist als zum Teil saures Salz $H_2(CaOAlO)_3Si_3O_8$ zu betrachten. — Abzuleiten sind nach vorstehendem Willemit und Monticellit von der Orthokieselsäure, Olivin u. Anorthit sind Metasilikate, Wollastonit u. Pektolith enthalten die höher zusammengesetzte Pektolithsäure, dem Grossular, Epidot, Zoisit, Prehnit ist die Gruppe $(CaOAlO)_3Si_3$ gemeinsam, sie sind Alumosilikate (nicht Orthosilikate!) mit der Granatsäure $H_4Si_3O_8$. Damit ist die Paragenese Olivin u. Anorthit, Epidot und Prehnit, die B. von Epidot nach Granat erklärt und der erste Schritt zur Entzifferung der Konstitution der Alumosilikate getan. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. I. 217—40. [15/2.*] Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Silvia Hillebrand, *Serpentin und Heulandit.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung der im vorstehenden Ref. behandelten Studien TSCHERMAKS. Aus dichtem Serpentin von Montville (New Jersey) wurde eine Säure erhalten, die u. Mkr. aus isotropen Splittern von den Formen des ursprünglichen Minerals u. aus kleinkörnigen Klümpchen besteht u. durch Methylenblau hell berlinerblau gefärbt wird. Der Wassergehalt beim Knickpunkt betrug 23,02% (TSCHERMAK fand 22,7%), D. 1,809 bis 1,798. Der W.-Gehalt stimmt mit dem der Metakieselsäure überein, die empirische Formel des Serpentins deutet aber auf eine höhere Zus., etwa $H_4Si_2O_6$ (*Serpentinsäure*). — Die aus Chrysotil abgeschiedene, sehr voluminöse, feinflockige S. hatte einen W.-Gehalt von 27,20—27,80%, D^{17}. 1,725, wurde durch Methylenblau berlinerblau gefärbt u. wird als *Chrysotilsäure*, $H_{10}Si_4O_{13}$, bezeichnet. Für den Chrysotil ergibt sich die symm. Struktur, $H_4(MgOH)_4 \cdot (MgOMg)Si_4O_{12}$. Bowenit lieferte eine pulverige, sich mit Methylenblau berlinerblau färbende S. mit 22,64% H_2O u. D. 1,82. Die S. spaltet weiter W. bis zur Zus. $H_2Si_2O_5$ ab. Die von Antigorit erhaltene pulverige S. färbt sich tief berlinerblau u. enthält 22,79% H_2O. Hiernach enthält der blätterige und der dichte Serpentin die gleiche S. $H_4Si_2O_6$. Denkt man daran,

daſs aus dem Olivin gleichzeitig dichter Serpentin und Chrysotil entstehen, so liegt es nahe, der Serpentinsäure die höhere Zus. $H_8Si_4O_{12}$ zuzuschreiben, dann wird die summarische Zus. des Serpentins statt $H_4Mg_3Si_2O_9$ nun $H_8Mg_6Si_4O_{18}$ lauten u. damit gleich der des die S. $H_{10}Si_4O_{13}$ enthaltenden Chrysotils. Damit wäre der erste Fall von Isomerie an Mineralien erkannt.

Heulandit enthält die *Heulanditsäure*, $H_{10}Si_6O_{17}$, mit 19,91% H_2O (gefunden 20,51%), die sich durch Methylenblau hell berlinerblau färbt. Bezüglich der Zus. des Minerals kommt Verfasserin zu dem Schluſs: Der lufttrockene Heulandit, $Si_6O_{17}H_2O_2Al_2O_2CaH_8 + H_2O$, gibt von 90° ab merklich Kristallwasser u. chemisch gebundenes W. ab, Kp. erscheint dadurch verwischt. Bei 230° hat infolge Abgabe des chemisch gebundenen W. der Rückstand die Zus. $Si_6O_{17}Al_2O_2CaH_6$, bei 400° endlich $Si_6O_{17}Al_2CaH_2$. Bis hierher könnte also die Zus. des Rückstandes sehr wohl von der Säure $H_{10}Si_6H_{17}$ hergeleitet werden. Über 400° wird der Bau des Silikates jedenfalls zerstört. Da konstatiert werden konnte, daſs der Heulandit durch eine gröſsere Wassermenge zers. wird, folgt für die B. der Zeolithe, daſs dieselben nicht aus sehr verd., sondern aus ziemlich konz. Lsgg. entstanden sind. (Stsgsber. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. I. 697—721. [10/5.*]; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

G. B. Frankforter, *Eine Analyse des Wassers der Todesschlucht (Death Gulch).* Der Yellowstone National Park ist reich an natürlichen Wässern von eigenartiger Zus. Eines der merkwürdigsten Wässer ist das eines kleinen Flusses, der im äuſsersten Nordosten des Parkes eine kleine, unter dem Namen Death Gulch (Todesschlucht) bekannte Schlucht durchfliefst u. sich in den Cache Creek ergieſst. Den Felsspalten dieser Schlucht entströmen Gase, die sich nicht ansammeln können, aber, wie aus den Überresten von Bären u. anderen Tieren ersichtlich ist, stark giftig sind. Bei der Analyse einer Wasserprobe, die im August 1903 einer Ausbuchtung in der Nähe von Felsspalten entnommen wurde, und die stark sauer reagierte, fand Vf. in Grammen pro Liter: SiO_2 0,8100, Al 1,9438, Fe 8,3173, Ca 0,3142, Mg 0,0080, Na 0,9069, K 0,1489, SO_4 42,2904, Cl 1,0326. Die Ggw. von As u. seltenen Elementen konnte nicht nachgewiesen werden. Nach 2-jährigem Stehen hatte sich in der Flasche ein Nd. abgesetzt, der fast vollständig aus freiem S u. SiO_2 bestand. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 714—17. Juni. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

Kenneth S. Howard u. John M. Davison, *Der Estacado-Aerolith.* Der 290 kg schwere Stein fiel 1882 in der Nähe einer Quäkerniederlassung u. wurde 1883 von Cowboys gefunden. Der steinige Teil, welcher mit Nickeleisen in unregelmäſsigen Partikeln durchspickt ist, besteht aus Olivin und Enstatit in Körnern u. Chondren. Die Olivinkörner enthalten oft Einschlüsse von Eisen u. gelegentlich von Gas. Etwas Pyrrhotit ist auch vorhanden. D. 3,63. Nach DAVISON kommen auf den metallischen Anteil 16,41%, von dem steinigen auf den in HCl l. 41,09 und auf den in HCl unl. 42,50%. Das Nickeleisen bestand aus 89,45 Fe, 9,99 Ni, 0,56 Co. Der ganze Aerolith hatte (neben Spuren von C, TiO_2, Cr_2O_3, MnO) folgende Zus.:

Fe	Ni	Co	S	P	SiO_2	FeO	MgO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	ab O für S	Summa
14,68	1,60	0,08	1,37	0,15	35,82	15,53	22,74	2,99	3,60	2,07	0,32	0,68	100,27

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 55—60. Juli.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Laven der letzten Vesuveruption.* Vf. hat die geflossenen Laven analysiert, welche aus Bocchen mit einem Niveauunterschied von 700 m hervorgequollen sind. Dabei hat sich herausgestellt, daſs die chemische Zus. in der auffallendsten Weise übereinstimmt, daſs also in der 700 m hohen Lavasäule chemisch keinerlei Differenzierungen nachweisbar sind, sondern allenthalben echte

Leukotephrite hervorbrachen. Der Vergleich der Laven mit den Schlackenauswürflingen zeigt bei beiden dieselben Einsprenglinge (Leucite, zonar struierte Augite, Titanomagnetite, basische Plagioklase [Labrador zu Bytownit] sowie wenig Apatit und Olivin), die einzigen Unterschiede ergeben sich von selbst aus der verschieden raschen Abkühlung. Die Leuciteinsprenglinge sind zweifellos intratellurisch, die Mikrolithen desselben während der Ergiefsung entstanden. Die Lapillen, welche vom 7. zum 8. April Ottajano verschütteten, sind zum grofsen Teil Fragmente, die in der Tiefe von älteren Gesteinen abgebrochen wurden (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1020—22; C. **1906**. I. 1904), wie jetzt auch die Analyse beweist. Die ausgeworfene feine Asche endlich steht chemisch zwischen der frischen Lava und den alten Fragmenten, so dafs wohl an eine Vermischung von beiderlei Material zu denken ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 13—18. [2/7*].) HAZARD.

Analytische Chemie.

E. Valenta, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Firnissen.* Zur Ermittlung der Zähflüssigkeit von Leinölfirnissen bedient sich Vf. eines von der Firma J. ROHRBECKs Nachf., Wien I., Kärntnerstr. 59, nach seinen Angaben gefertigten App., Fig. 26, welcher aus einem 63 cm langen, unten mit einem Glashahn von 10—11 mm Bohrweite versehenen Glasrohr besteht. Dasselbe hängt in der Messingröhre *H* mittels der Schneiden *S* senkrecht. Die Eichung geschieht durch Ermittlung der Fallzeit einer Silberkugel von 9 mm Durchmesser in W. oder in Ricinusöl von 20°; bei W. betrug sie 1, bei Ricinusöl 33 Sek. Firnisse geben zum Teil wesentlich höhere Zahlen. Für Best. bei höheren Temperaturen läfst sich das Rohr mit einem Glasmantel nach Art eines LIEBIGschen Kühlers umgeben. (Chem.-Ztg. **30**. 583. 13/6. Wien. Photochem. Lab. der K. K. graph. Lehr- u. Versuchsanstalt.) DITTRICH.

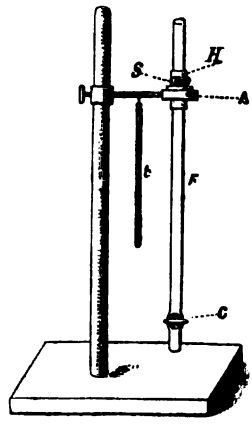


Fig. 26.

A. Van Bijlert, *Beitrag zur Untersuchung des Sandes in tropischem Boden.* Feuchtigkeit wird bei einer konstanten Temperatur von 27,5° aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum in % des wasserfreien Materials absorbiert: von Quarzsand 0,1, von gereinigtem Dünensand 0,1, Sand aus Këloet-asch 0,2, Flufssand (Java) 1,1, Sandboden (Java) 5,8, Flufssand (Java) 6,4 Tle. Das Sandkorn hat einen Durchmesser von 0,25—2 mm. Die Mengen Stickstoff in mg, die bei 27,5° in 24 Stdn. durch 125 g Sand aus 200 ccm einer Lsg. mit 245 mg N als $(NH_4)_2SO_4$ absorbiert worden sind: für Quarzsand 0, gereinigten Dünensand Spur, Sand aus Këloet-asch 5, Sandboden (Java) 32. Bei Behandlung erst mit HCl, dann mit KOH bleiben ungelöst von europäischem Quarzsand 99,9%, von gereinigtem Dünensand 98,4%, von Sumatrasandboden 90,5—97%, von Flufssand aus Java 46,7—75%, von Sand aus Këloet-asch 47,3%. Aus diesen Daten geht hervor, dafs für Ackerbauzwecke eine chemische Unters. des Bodens wichtiger ist als eine mineralogische und mechanische. (Chemisch Weekblad **3**. 413—20. 30/6. Wageningen.) LEIMB.

J. Mc Farlane u. A. W. Gregory, *Eine modifizierte Entwicklungsmethode zur*

Bestimmung von Schwefel in Roheisen. Die Vff. mischen gepulvertes Roheisen mit wenig schwefelsäurefreiem Weinstein und erhitzen im bedeckten Tiegel für einige Zeit auf Rotglut. Dadurch kann aller S durch HCl als H_2S ausgetrieben u. durch Oxydation desselben bestimmt werden. — Zur Ausführung mischen sie 5 g der gepulverten Probe innig mit etwa 0,5 g Weinstein, bringen die Mischung, in Filtrierpapier gewickelt, in einen bedeckten Tiegel u. erhitzen diesen $^1/_4$ Stde. lang in einer Muffel zur hellen Rotglut. Dann lassen sie erkalten, pulvern die M. durch gelindes Zerschlagen in einem Glasmörser und bringen sie in die Entwicklungsflasche, von der ein Rohr in eine ammoniakal. $CdCl_2$-Lsg. taucht. Man bringt dann sd. HCl (2 Tle. auf 1 Tl. W.) in das Entwicklungsgefäfs; wenn die Rk. aufhört, kocht man zur Austreibung des H_2S aus der Lsg. die Fl. in der Flasche. Der S ist nun als CdS vorhanden; man säuert die Fl., in welcher dieser suspendiert ist, mit HCl an und titriert unmittelbar mit n. Jodlsg. wie bei der Best. des S im Stahl. — Zur Herst. der $CdCl_2$-Lsg. löst man 20 g $CdCl_2$ in 1 l W. und fügt 1 l starkes Ammoniak zu. Zu jeder Best. werden 25 ccm dieser Lsg. mit etwa 300 ccm W. in einem grofsen Becherglas verdünnt. Die Jodlsg., von welcher 1 ccm 0,00025 g S äquivalent ist, wird hergestellt durch Einstellen auf Stahl von bekanntem S-Gehalt. — Die Methode gibt sehr genaue Resultate. (Chem.-News. **93**. 201. 4/5.) BLOCH.

C. R. Gyzander, *Bestimmung des Schwefels in Pyriten.* Vf. wendet folgende Methode an, welche die gleichen, genauen Resultate gibt wie die LUNGEsche, aber kürzer und bequemer ist und ohne Gefahr die gleichzeitige Durchführung mehrerer Bestst. gestattet. Ihr Hauptprinzip ist die Reduktion des Ferrieisens mittels salzsaurem Hydroxylamin. Vf. verfährt so: Er behandelt 0,2 g im Achatmörser feinst gepulverten Schwefelkieses mit einem Gemisch von 5 ccm konz. HCl und 15 ccm konz. HNO_3 — welches Gemisch er Br oder rauch. HNO_3 vorzieht — in einem kleinen bedeckten Becherglas, setzt das Becherglas auf das Wasserbad, spült, wenn jede Einw. aufgehört hat, den Deckel mit dest. W. ab und dampft den Inhalt auf dem Bade zur Trockne ein. Wenn trocken, feuchtet er mit wenig W. an, fügt 5 ccm konz. HCl zu, dampft wieder zur Trockne ein, setzt, wenn trocken, 100 ccm dest. W., 1 ccm konz. HCl und 3 ccm $NH_2OH \cdot HCl$-Lsg. zu, enthaltend 1 Unze Salz in 500 ccm dest. Wasser. Ist das Ferrieisen reduziert — d. h. ist die Lsg. farblos —, filtriert er u. wäscht mit h. W. genau, wie LUNGE empfiehlt, erhitzt bis nahe zum Kochen, fügt 10 ccm einer 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. zu, stellt das Becherglas zum Absitzen auf das Wasserbad, kühlt dann auf Zimmertemperatur ab, bevor er vom $BaSO_4$ filtriert, welches, nachdem es bis zum völligen Freisein von Chloriden ausgewaschen ist, getrocknet, verascht u. wie üblich gewogen wird. Es ist für die Menge $BaSO_4$ unwesentlich, ob man h. $BaCl_2$ anwendet oder k. $BaCl_2$ eintropfen läfst, aber die Art des Zusatzes von $BaCl_2$ ist wesentlich für die Filtrierbarkeit des $BaSO_4$; die LUNGEsche Methode gibt einen leicht sich absetzenden Nd., der aber schwierig von Chloriden frei zu waschen ist. Bei des Vfs. Methode erhält man das $BaSO_4$ in feinerem Zustand, aber bei einiger Sorgfalt dicht genug, um ihn durch ein nicht zu dünnes Filter filtrieren zu können. Vf. tropft kaltes $BaCl_2$ langsam u. unter Umrühren in die bis nahe zum Kochen erhitzte Lsg. ein, dann dauert die ganze Operation 2 Minuten. Heifses W. wäscht diesen Nd. besser aus als den nach LUNGE erhaltenen. (Chem. News. **93**. 213—14. 11/5. Boston. Cochrane Chemical Co.) BLOCH.

J. Hasenbäumer, *Die Abscheidung der Kieselsäure bei der Bestimmung der citronenlöslichen Phosphorsäure.* Da gewöhnlich bei der Best. der citratlöslichen P_2O_5 nach Abscheidung der SiO_2 weniger P_2O_5 gefunden wird, als ohne vorherige Abscheidung, und das Mehr auf SiO_2 zurückgeführt wird, untersuchte Vf. bei verschiedenen *Thomasmehlen*, die bei Best. von Gesamt-P_2O_5 u. citratlösl. P_2O_5 ohne

u. nach vorheriger Abscheidung der SiO_2 erhaltenen $Mg_2P_2O_7$-Ndd. u. fand diese bis auf Spuren frei von SiO_2. Er vermutet, daſs die nach Abscheidung der SiO_2 erhaltenen niederen Werte davon herrühren, daſs die gallertartige SiO_2 P_2O_5 und auch Metalle einschlieſst, welche nur schwer durch Auswaschen zu entfernen sind, und belegt dies durch Verss. (Chem.-Ztg. **30**. 665—66. 4/7. Münster i/W. Landw. Versuchsstation.) DITTRICH.

O. Materne, *Schnelle Methode zur Bestimmung der Metalle der Arsengruppe (Gold und Platin nicht inbegriffen)*. Vf. benutzt zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn ihre verschiedene Alkalität. Eine 2%ige Boraxlsg. löst *Arsensulfid*, As_2S_3 nahe am Kp. rasch, in der Kälte langsam. Die hellgelbe Lsg. ist auch nach dem Abkühlen beständig. HCl, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, CO_2 fällen das Sulfid in rein gelben Flocken wieder aus, vollständig aber erst nach Einleiten von H_2S. Antimonsulfid ist in w. Boraxlsg. wl., in k. noch weniger, Stannosulfid ist swl. in w., unl. in k. Boraxlsg. Eine Lsg. mit 5% trockenem oder 13,5% kristallisiertem Natriumcarbonat löst das *Antimonsulfid*, Sb_2S_3, bei beginnendem Kochen zu einer farblosen Lsg., aus der beim Abkühlen orangebraunes Sulfid ausfällt. Setzt man der w. Lsg. eine S. oder NH_4Cl zu, so fällt das Sulfid rotorange, vollständig erst mit H_2S. Stannosulfid ist unl. in k., wl. in w. Na-Carbonatlsg. 10%ige NaOH-Lsg. löst *Stannosulfid* bei lebhaftem Kochen zu einer beständigen Lsg., aus der man mit einer S. oder NH_4Cl, vollständig erst mit H_2S das Sulfid in braunrot durchscheinenden Flocken fällt. Das *Stannisulfid* ist unl. in k., l. in w. Boraxlsg., l. in Na-Carbonatlsg., sll. in NaOH-Lsg. und läſst sich aus seinen Lsgg. mit einer S. in Ggw. von H_2S vollständig wieder ausfällen. Seine Farbe ist hellgelb, braungelb oder grüngelb.

Die Einzelheiten der vom Vf. für die qualitative und quantitative Analyse ausgearbeiteten Methode müssen im Original aufgesucht werden. Doch sei ein besonders rascher Gang der qualitativen Analyse, bei dem keine Waschungen vorgenommen werden müssen, noch angegeben: Die Mischung der Sulfide, mit Na_2CO_3-Lsg. in der Siedehitze behandelt, wird w. filtriert. Der schwarze Rückstand ist SnS. Das Filtrat wird abgekühlt und filtriert. Der orangebraune Nd. ist Sb_2S_3 und wird rein orange beim Auflösen in sd. Na_2CO_3-Lsg. und Ausfällen mit S. Das Filtrat wird mit konz. HCl behandelt und liefert einen gelben Nd. As_2S_3. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **30**. 46—68. Jan.-Febr.) LEIMBACH.

H. Pellet u. A. Arnaud, *Bestimmung der Feuchtigkeit u. der flüchtigen Stoffe in den Kohlen*. Zur *Wasser*best. empfehlen Vff. 2 g der fein gepulverten Kohlen bei 100—105° 15 Min. zu trocknen, nach der Wägung nochmals 10 Min. zu trocknen u. bei nur unwesentlicher Änderung des Gewichts mit dem Trocknen aufzuhören. Zur Kontrolle ist event. eine Trocknung in der Kälte unter einer mit H_2SO_4 bewirkten Glocke vorzunehmen; bei 25—28° wird nach 48 Stdn. meistens Gewichtskonstanz eingetreten sein.

Zur Best. der flüchtigen Stoffe erhitzt man 2 g, die vorher zur Best. des W. dienen können, in einem passenden Pt-Tiegel, der mit einem einfachen Pt-Deckel verschlossen ist u. möglichst tief in ein Pt-Dreieck gesetzt wird, mit einem guten Bunsenbrenner schnell zur Rotglut und setzt die Erhitzung bis zum Aufhören der leuchtenden Flamme, event. noch 3 Min. nachher, fort. Bei mehr als 2 g Substanz könnte das Innere der verkokten Masse nicht genügend durchgeglüht sein. Um den Fehler, der durch das Verbrennen eines Teiles der Kohle durch die im Tiegel vorhandene Luft entsteht, zu bestimmen u. zugleich den Einfluſs der Gröſse des Tiegels auszuschalten, bestimmt man den Gewichtsverlust, den die fertig geglühte Kohle bei wiederholtem, 6 Min. langem Erhitzen auf die vorher eingehaltene

Temperatur erleidet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1213 bis 1216. Mai.) MACH.

Karl Regel, *Über die Bestimmung des Kaliums mittels Platinchlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Sulfaten der Alkalien und der Erdalkalien.* Zur Umgehung der genaue Innehaltung der Vorschriften erfordernden „abgekürzten Methode" von R. FRESENIUS" reduziert Vf. das abgeschiedene K_2PtCl_6 durch Mg u. wägt das Pt. Er dampft 50 ccm der Lsg. des Kaliumsalzes (0,5 g entsprechend) mit überschüssiger H_2PtCl_6 ein, wäscht den Nd. mit A. aus, spritzt alles mit Hilfe von h. W. in ein Becherglas und fügt Mg-Pulver hinzu. Nach völliger Reduktion wird das Pt abfiltriert, mit verdünnter HCl zur Entfernung des Mg ausgewaschen, geglüht und gewogen. Bei Ggw. von $MgSO_4$ oder $CaSO_4$ wäscht man besser nach NEUBAUER mit 5%ig. HNO_3 aus, da sonst bei Anwendung von HCl beim Verdrängen desselben durch W. das Pt kolloidal in Lsg. geht. (Chem.-Ztg. **30**. 684—85. 11/7. Cöthen. FRIEDRICHs-Polytechnikum.) DITTRICH.

A. Mouneyrat, *Methode zum Nachweis von Eisen in den lebenden Geweben.* Um später die Frage, ob das Fe ein n. Bestandteil der lebenden Zelle ist oder nicht, mit Sicherheit beantworten zu können, hat Vf. zunächst ein Verf. ausgearbeitet, welches ihn ermöglicht, das Gewebe unter peinlicher Fernhaltung von Fe zu zerstören. 20—50 g des mittels eines Platinmessers fein zerkleinerten Gewebes trocknet man in einer Platinschale bei 120—130°, setzt etwa $^1/_{10}$ des Gewichtes der Trockenmasse an reiner, konz., durch Fraktionieren eisenfrei erhaltener H_2SO_4 hinzu, verjagt dieselbe auf freiem Feuer, laugt die M. mit destilliertem W. aus, behandelt den Rückstand nochmals mit H_2SO_4 u. W., verbrennt die nunmehr zurückbleibende Kohle in einer O-Atmosphäre, nimmt die Asche mit reiner, aus eisenfrei fraktioniertem Kochsalz gewonnener HCl auf, vereinigt die Lsg. mit den beiden anderen Auszügen und benutzt diese Fl. zur Best. des Fe nach dem früher (S. 72) angegebenen Verf. Die Zerstörung der organischen Materie muß in einem Raume vorgenommen werden, in dem alle eisernen Gegenstände mit Farbe überzogen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1572—73. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

N. Tarugi, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Mangan und über eine neue Methode der Bildung von Glycerose.* Die bekannte Rk. (violette Färbung) der Mangansalze mit Bleidioxyd u. HNO_3 wird in der Literatur bald ROSE, bald CRUM, bald SCHÖNBEIN, HOPPE-SEYLER oder GIBBS zugeschrieben. Nach Vf. wird sie zuerst von FORCHHAMMER in seinem Buche über das Mangan, Kopenhagen 1820, erwähnt, und da CRUM (LIEBIGs Ann. **60**. 219) sie zuerst durch Ersatz der H_2SO_4 durch HNO_3 vervollkommnet hat, wäre sie zweckmäßig als Rk. FORCHHAMMER-CRUM zu bezeichnen. Nach Verss. von Vf. ist aber diese Rk. zu kolorimetrischen Bestst. von Mangan ungeeignet, da sie von zu verschiedenen Faktoren (Mengen der HNO_3 u. des PbO_2, der Temperatur, Dauer des Erhitzens, Einw. des Lichtes etc.) abhängt. Auch gelingt es kaum, die Mangansulfate, -phosphate etc. in der angegebenen Weise in das zur Rk. allein geeignete Nitrat überzuführen, ferner wirkt auch die Ggw. von Co u. Ni störend auf die Rk. Noch unsicherer sind die Resultate nach der Methode von BRUNNER (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 378) — Umwandlung von Mangan in Manganat — oder nach den Angaben von OSMOND (Bull. Soc. Chim. **48**. 66). Dagegen läßt sich eine kolorimetrische Best. des Mangans darauf gründen, daß $Mn(OH)_2$ sich in Glycerin löst, und daß eine derartige Lsg. sich durch Luft oder rascher durch O, bezw. NaOCl unter Rotfärbung oxydiert. Die Intensität dieser Färbung hängt nur von der Menge des vorhandenen Mn ab. Zur Ausführung der Reaktion fügt man zu 5 ccm einer 1,1‰ig. Mn-Lösung 3 ccm Glycerin, dann

1 ccm 50%ige NaOH-Lösung und läfst dann etwa 10 Minuten in der Kälte einen langsamen O-Strom (bezw. 20 Minuten einen Luftstrom) durchstreichen, oder aber man oxydiert mit 10 ccm einer NaOCl-Lösung mit 3% aktivem Chlor (vergl. weiter unten). Man stellt jetzt zum Vergleich eine ebensolche Färbung her, indem man auf 3 ccm Glycerin u. 1 ccm NaOH tropfenweise eine 3,16‰ige $KMnO_4$-Lsg. fallen läfst u. aus der Zahl der verbrauchten ccm die Menge des in der zu prüfenden Lsg. vorhandenen Mn berechnet. *Fe*, *Ni* u. *Tl* sind auf die Intensität der Färbung ohne Einfluſs, *Co* u. *Cu* nur bei Mengen unter 1‰. Die Rk. gestattet, noch 0,00001 g Mn nachzuweisen und ist besonders für biologische u. mikrochemische Unterss. zu empfehlen. Bei Anwendung von NaOCl ist darauf zu achten, daſs diese Lsg. nicht zu reich an Cl ist, weil sie sonst, besonders aber bei Ggw. selbst minimaler Spuren von Co-Salzen, auf Glycerin wirkt u. die kolorimetrische Prüfung verhindert.

In Ergänzung der Beobachtung von E. FISCHER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1089; **20**. 2385; **21**. 3635) fand Vf., daſs *Glycerin* durch NaOCl bei Ggw. von nur einem Tropfen einer 1‰ig. Co-Salzlsg. in *Glycerose* übergeführt wird. So lieferten 50 g Glycerin mit 2 ccm einer 5,9‰ig. $CoCl_2$-Lsg. und 10 ccm 50%ig. NaOH auf einmal in 150 ccm NaOCl-Lsg. mit etwa 7% aktivem Chlor gegossen, bei Eiskühlung alsbald unter Gasentw. 18% Glycerose, die durch ihr Reduktionsvermögen gegen FEHLINGsche Lsg. sowie durch ihr *Hydrazon*, F. 158—159°, wahrscheinlich *β-Akrosazon* [vgl. FISCHER u. TAFEL (l. c.)] identifiziert wurde. Es handelt sich hier kaum um eine katalytische Wrkg. der Co-Salze, sondern um intermediäre B. peroxydartiger Verbb. des Kobalts, erkennbar an einer vorübergehenden Blaufärbung. Übrigens tritt eine derartige Peroxydbildung auch ohne NaOCl-Zusatz ein bei Lsgg. von Co-Salzen von einer Konzentration über 2%, da unter diesen Umständen die Rotfärbung der Mn-Salze durch Glycerin, Soda u. O nicht eintritt. — Die Ggw. von *Cu-Salzen* wirkt in Mengen unter 1‰ nicht störend, bei gröſseren Mengen läfst sich dasselbe, wenn keine anderen weiteren Bestandteile aufser Mn vorhanden, durch met. Fe ausfällen. Bei Ggw. von *Cr*, *Co* u. eventuell noch *Cu* wird die Lsg. mit NH_3 u. Ammoniumpersulfat erhitzt, Cu, Co u. Cr gehen in Lsg., u. der Nd. des Mn wird nach dem Waschen in HCl gel. u. kann dann in der oben beschriebenen Weise geprüft werden.

Zur Erklärung der Rotfärbung in der angegebenen Rk. ist anzunehmen, daſs die Rk. in zwei Phasen verläuft, indem $Mn(OH)_3$ sich mit Glycerin zu farblosem l. Manganonatriumglycerinat verbindet, das sich dann in stark gefärbtes Manganisalz verwandelt. (Vgl. auch VITALI, Boll. Chim. Farm. **38**. 201; C. **99**. I. 1083.) Vollste Aufklärung wird erst ein genaueres spektroskopisches Studium der Rotfärbung bringen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 332—47. 14/6. 1906. [30/6. 1905.] Pisa. Chem.-pharmazeut. Inst.) ROTH-Cöthen.

Giuseppe Bonamartini, *Untersuchungen über die Trennung der Salicylsäure von Saccharin in Nahrungsmitteln.* Von den bisherigen Methoden gestattet diejenige von FREYER (Chem.-Ztg. **20**. 820; C. **96**. II. 933) (Fällung der Salicylsäure durch Bromwasser) zwar keine quantitative Best. der Salicylsäure, da durch den Bromzusatz keine einheitlichen Prodd., sondern Gemische verschieden bromierter Salicylsäure entstehen und zu niedrige Resultate erhalten werden, wohl aber läfst sich dadurch eine vollständige Trennung von gleichzeitig vorhandenem Saccharin erzielen, denn die gebromten Salicylsäuren sind in W. vollkommen unl. In dem Filtrat läfst sich nach Verjagen des Br u. Ansäuern mit H_2SO_4 das Saccharin durch Ä. u. PAe. ausschütteln u. in dem Verdampfungsrückstand in der üblichen Weise erkennen. — Getränke oder feste Nahrungsmittel, welche oft auch selbst andere ebenfalls durch Br fällbare Substanzen enthalten, schüttelt man eventuell nach Ausziehen mit W. nach Ansäuern mit H_2SO_4 mit Ä.-PAe. aus, wodurch nur Salicylsäure

u. Saccharin gel. werden, während die anderen der Salicylsäure ähnlichen Substanzen nicht in das Ä.-Gemisch übergehen. Den Verdampfungsrückstand löst man in W. und prüft die Lsg. durch Br-Wasserzusatz auf Salicylsäure u. das Filtrat von einem eventuellen Nd. auf Saccharin. (Rev. intern. falsific. **19**. 39—40. März. April. [März.] Rom. Hyg. Inst. der Univ.) DITTRICH.

François Dupont, *Bericht über die Vereinheitlichung der Saccharimeterskalen u. die Annahme einer Skala für das Normalgewicht von 20 g Zucker.* Vortragender legt die Gründe dar, die für die Einführung eines einheitlichen Normalgewichtes von 20 g sprechen, u. macht der internationalen Analysenkommission, der Sektion für Zuckerfabrikation und der für Präzisionsinstrumente eine Reihe von Vorschlägen zur Erleichterung ihrer Einführung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1275—79. Mai. Vortrg. geh. auf d. 6. intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

L. S. Munson und Percy H. Walker, *Die Vereinigung der Methoden zur Bestimmung der reduzierenden Zucker.* Bei den von verschiedenen Autoren zur Best. verschiedener reduzierender Zucker vorgeschlagenen Methoden werden praktisch identische Kupfersulfatlsgg. angewendet, während die alkal. Tartratlsgg. und die Arbeitsbedingungen wesentlich verschieden sind. Durch jeden dieser Faktoren wird aber das Kupferreduktionsvermögen der verschiedenen reduzierenden Zucker stark beeinflußt. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Verss., die verschiedenen Methoden so zu vereinigen, daß die gleichen Lsgg. und gleichartige Arbeitsbedingungen bei der Best. aller reduzierender Zucker angewendet werden können. Bei ihren Verss. verwendeten Vff. die folgenden Lsgg.: Kupfersulfatlösung 34,639 g kristallisiertes Kupfersulfat von höchster Reinheit werden auf 500 ccm gebracht. Das Salz darf nicht mehr als eine Spur Fe enthalten. Die alkalische Tartratlösung enthält in 500 ccm 173 g Seignettesalz und 50 g NaOH. Die anzuwendende Menge Alkali wird am besten durch Abwägen einer kons. NaOH-Lsg. erhalten, deren Stärke durch Titration ermittelt worden ist. Versuchsbedingungen: Je 35 ccm Kupfersulfat- und Alkalitartratlsg. werden in einem Jenenser Becherglas von 400 ccm mit 50 ccm der reduzierenden Zuckerlsg. versetzt. Wird eine geringere Menge Zuckerlsg. angewandt, so wird auf 100 ccm verd. Das Becherglas wird auf einer Asbestpappe über einem Bunsenbrenner erhitzt und die Flamme so reguliert, daß in 4 Minuten das Kochen beginnt. Genau 2 Minuten lang wird im Kochen erhalten. Während der ganzen Dauer des Erhitzens wird das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt. Das ausgefällte Cu_2O wird, ohne daß weiter verd. wird, durch einen mit Asbest beschickten Goochtiegel unter Saugen filtriert und mit W. von ca. 60° gut ausgewaschen. Dann wird mit je 10 ccm A. und Ä. gewaschen, 30 Minuten lang bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator als Cu_2O gewogen.

Besondere Sorgfalt erfordert die Behandlung des Asbestes. Dieser wird zuerst 2—3 Tage lang mit HCl (1 : 3) digeriert, säurefrei gewaschen und ebenso lange mit Säurelsg. digeriert. Dann wird er einige Stunden lang mit h. alkal. Kupfertartratlsg. von der Stärke, wie sie bei den Zuckerbestst. verwendet wird, behandelt, das Alkali ausgewaschen, einige Stunden lang mit HNO_3 digeriert und nach dem Auswaschen der S. mit W. für den Gebrauch aufgeschwämmt. Der Goochtiegel wird mit einer $^1/_4$ Zoll dicken Asbestschicht beschickt, zur Entfernung der feinen Fasern mit W. gut ausgewaschen, schließlich mit A. und Ä. gewaschen, 20—30 Minuten lang bei 100° getrocknet und gewogen. Es empfiehlt sich, das Cu_2O nach der Wägung mit HNO_3 zu lösen und dasselbe Asbestfilter möglichst oft zu benutzen.

In der angegebenen Weise haben Vff. das Kupferreduktionsvermögen von

d-Glucose, Invertzucker und 2 Gemischen von Invert- und Rohrzucker bestimmt. Die Versuchsreihen wurden von jedem der Autoren einzeln durchgeführt. Aus den erhaltenen Durchschnittswerten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Formeln abgeleitet, mit deren Hilfe innerhalb der Grenzen der Methode aus jedem gefundenen Gewicht Cu_2O die Menge des reduzierenden Zuckers berechnet werden kann. In den Formeln ist $y = Cu_2O$, $x =$ reduzierender Zucker.

Für d-Glucose:

$$y = 0{,}5614 + 2{,}3484\,x - 0{,}001209\,x^2$$

Für Invertzucker allein:

$$y = -0{,}2460 + 2{,}2747\,x - 0{,}001077\,x^2$$

Für Invertzucker + Rohrzucker, 0,400 g gesamt:

$$y = 6{,}3886 + 2{,}2279\,x - 0{,}0009703\,x^2$$

Für Invertzucker + Rohrzucker, 2,000 g gesamt:

$$y = 20{,}6600 + 2{,}2021\,x - 0{,}0009030\,X^2.$$

In einer Tabelle sind für jede der 4 Reihen die gefundenen und die berechneten Werte zusammengestellt. Bei Dextrose, Invertzucker und Invertzucker-Rohrzuckergemisch, 0,400 g gesamt, sind die Abweichungen zwischen diesen Werten sehr gering und können vernachlässigt werden. Bei dem 2,000 g-Gemisch ist die Übereinstimmung weniger gut, doch sind die Resultate noch befriedigend. In einer anderen Tabelle sind die Zuckerwerte ber beiden reduzierenden Zucker und der Gemische für jedes Milligramm Cu_2O zwischen 10 und 490 aufgeführt. Die Tabelle enthält auch die Cu-Äquivalente des Cu_2O, die durch Multiplikation des Cu_2O mit 0,88827 erhalten wurden.

Vff. gedenken, die Unters. auf andere Invertzucker-Rohrzuckergemische, auf Maltose, Laktose und andere wichtige reduzierende Zucker auszudehnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 663—86. Juni. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chemistry, Contracts Lab.) ALEXANDER.

A. Steinmann, *Bestimmung der Zucker durch Polarisation.* Es werden vom Vf. Tabellen zur Best. des Zuckergehaltes der Lagg. mitgeteilt, welche angeben, welcher Zuckermenge jeder Grad oder Bruchteil eines Grades entspricht. Aufgestellt sind dieselben für Rohrzucker, Glucose, Milchzucker, Invertzucker, Gemische von Rohrzucker mit anderen, nicht invertierbaren Zuckern und Gemische von Rohrzucker mit Milchzucker, und zwar unter Benutzung der Formel $c = \frac{100\,\alpha}{l\,[\alpha]_D}$ und der in den Werken von LANDOLT u. TOLLENS enthaltenen Werte. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 430—32. 30/6. Genf.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* Vortragender empfiehlt dem Kongreſs bezw. der Sektion für die Industrie u. Chemie des Zuckers folgende Beschlüsse: Als einzige praktische Methode zur Best. des Zuckers in der Rübe ist die k. oder h. wss. Methode nach PELLET anzusehen. Die alkoh. Digestion ist vollständig zu verwerfen. Die alkoh. Extraktion ist nur in einigen besonderen Fällen unter genauer Kontrolle anzuwenden. Bei allen Rübenanalysen zur Verfolgung des Zuckergehaltes während der Vegetation ist nur die wss. Methode zu benutzen. Ebenso ist bei der Unters. der Wurzeln der frischen u. ausgelaugten Schnitzel nur die wss. Methode zu gebrauchen, u. zwar soll zur Herst. des Rüben-, bzw. Schnitzelbreies nur die Presse Sans-Pareille verwendet werden, besonders wenn man in der

Kälte arbeiten will. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1279 bis 81. Mai. Vortrg., geh. auf d. 6. internat. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

J. Pieraerts, *Optische Bestimmung von Mischungen von Saccharose und Raffinose.* Die Studien über die Hydrolyse der Raffinose mittels Citronensäure (siehe S. 24) haben Vf. zu folgendem Verf. geführt: 50 ccm einer Lsg. von 10 g Zuckergemisch in 100 ccm W. erhitzt man mit 10 ccm 20%ig. Citronensäure 15 Min. in einem mit Rückflufskühler versehenen $^1/_4$ l-Kolben zum Kochen, spült die energisch gekühlte Lsg. in ein 100 ccm-Kölbchen, klärt mit 2 ccm Tonerdehydrataufschlämmung, füllt auf, filtriert und polarisiert das Filtrat ebenso wie eine in demselben Verhältnis verd. Lsg. des Zuckergemisches im 200 mm-Rohr bei 20°. Die Menge der Saccharose (x) und der Raffinose (y) in 100 ccm der 5%ig. Lsg. berechnet sich nach den Gleichungen:

$$\alpha = 40\,\frac{66{,}5}{100}\,x + 40\,\frac{104{,}5}{100}\,y \text{ und: } \alpha_1 = -40\,\frac{19{,}84}{95}\,x + 40\,\frac{53}{100}\,y,$$

worin α die Ablesung bei der direkten Polarisation, α_1 die der Polarisation nach der Hydrolyse in Bogengraden bedeutet. Nach den Unters. des Vfs. mit reiner Saccharose und Raffinose wird die gebildete *d-Fruktose* bei dem geschilderten Verf. nicht angegriffen. Bei Saccharimetern, deren Normalgewicht 26,048 g, 16,19 g, bezw. 26,00 g ist, sind die Saccharimeteranzeigen durch Multiplikation mit 0,3468, 0,2167 bezw. 0,3457 in Bogengrade umzuwandeln. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1261—65. Mai. Löwen. Univ.) MACH.

Roscoe H. Shaw, *Methode zur Prüfung von gebleichtem Mehl.* Der natürliche Prozefs des „Alterns" zum Bleichen von Mehl ist neuerdings vielfach durch künstliche Bleichmethoden ersetzt worden, so dafs es nicht mehr möglich ist, aus der Farbe bis zu einem gewissen Grade die Qualität des Mehles zu beurteilen. Bei allen künstlichen Bleichprozessen spielen die höheren Oxyde des Stickstoffs eine gewisse Rolle, auf deren Nachweis die folgende vom Vf. vorgeschlagene *Methode zur Erkennung künstlich gebleichter Mehle* beruht.

Ca. 1 kg Mehl wird 4 Stunden lang mit 95%igem A. unter Rückfluſs gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Fl. abfiltriert und einmal mit A. gewaschen. Filtrat und Waschfl. werden nahezu zur Trockne verdampft und der Rückst. mit einem Gemisch gleicher Teile A. und Ä. extrahiert. Das Extrakt wird filtriert und in einer Porzellanschale von 4 Zoll Durchmesser bis zu Sirupkonsistenz eingedampft. Die sirupöse M. läfst man in Form eines Häutchens, das sich über die Innenseite der Schale ausbreitet, eintrocknen, und über dieses Häutchen wird ein Tropfen einer Lsg. von Diphenylamin in H_2SO_4 fliefsen gelassen. Bei künstlich gebleichten Mehlen ruft der Tropfen Blaufärbung hervor, während bei ungebleichten Mehlen keine Färbung eintritt. Die Blaufärbung ist zuweilen nicht sehr intensiv, aber immer erkennbar. Die Diphenylaminlsg. wird dargestellt durch Auflösen von Diphenylamin in kons. H_2SO_4 und Verdünnen mit W., bis nahezu Fällung eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 687—88. Juni. Lincoln, Univ. of Nebraska.) ALEXANDER.

M. Piorkowski, *Ein einfaches Verfahren zur Blutdifferensierung.* Allgemeine Erörterung der bekannten biologischen Methoden des Blutnachweises. Vf. prüfte besonders die Rk. auf Menschenmilch mit Hilfe von Hydrocelenflüssigkeit. Diese gibt mit Ammenmilch Gerinnung, mit Kuhmilch dagegen nicht. Jede klare menschliche Körperfl. zeigt diese Rk., die nur dann stets gelingt, wenn zu der betreffenden Fl. die zu untersuchende Milch in engen Reagensröhren tropfenweise zugeträufelt wird. Kuhmilch wirkt dagegen auf Rinderserum. Dieses Verf. läfst sich auch auf

die Blutdifferenzierung übertragen. Am besten wird Hydrocelenfl. verwendet. Wird Menschenblut benutzt, dann erfolgt bald ein rot gefärbter Nd., während andere Blutarten sich auflösen, d. h. nur die homologen Blutarten werden jeweils koaguliert, die heterogenen dagegen gelöst. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 226—30. 7/6.*]) ABDERHALDEN.

Claudio Fermi, *Alte und neue Methode zum Nachweis der proteolytischen Ensyme.* (Centr.-Bl. f. Bakter. a. Parasitenk. II. Abt. **16**. 176—91. Sassari. Hyg. Inst. d. Univ. — C. **1906**. I. 1512.) PROSKAUER.

Jos. Hanuš, *Zur Fettbestimmung in Kakao nach dem Gottlieb-Röseschen Verfahren.* Ähnlich wie KIRSCHNER (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 450; C. **1906**. I. 1802) verwendet Vf. das GOTTLIEB-RÖSEsche Verf. zur Best. des Fettes im Kakao u. ermittelt gleichzeitig durch eine gröfsere Anzahl von Versa., welche Mengen an Substanz, W., A. u. Ammoniak angewendet werden müssen, um genaue Resultate zu erhalten. 1 g Kakao mischt man in einem 100 ccm-Cylinder mit 10 ccm W., setzt 2 ccm konz. Ammoniak hinzu u. schüttelt gut durch. Sodann fügt man 10 ccm A. hinzu u. schüttelt hierauf je 15 Min. erst mit 25 ccm Ä. u. dann mit ebensoviel PAe aus. Nach 2 Stdn. Stehen hebert man 25 ccm der abgelesenen Ä.-Schicht ab, verdampft diese u. wägt nach dem Trocknen bei 100°. Mehr als 1 g anzuwenden, ist nicht ratsam, da sonst die Resultate zu hoch ausfallen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 738—41. 15/6. Prag. Lab. f. Nahrungsmittelchemie. K. K. böhm. techn. Hochschule.) DITTRICH.

Mats Weibull, *Über die Bestimmung des Fettes im Käse.* Da Extraktion mit Ä. nicht das gesamte Fett im Käse in Lsg. bringt, versuchte Vf., Fettbestst. mittels des GOTTLIEBschen Verf. auszuführen und überzeugte sich erst durch einen Vorversuch, dafs Ammoniak auf Butterfett nicht zersetzend wirkt. Er verfährt folgendermafsen: 1,03 g möglichst feingeriebenen Käse gibt man in eine sog. GOTTLIEBsche graduierte Röhre, fügt 10 ccm Ammoniak hinzu und erwärmt die Röhre unter Umschütteln im Wasserbade allmählich auf 75°. Nach Lsg. des Käses und Abkühlen fügt man 10 ccm A. sowie darauf 25 ccm Ä. hinzu, mischt, setzt noch 25 ccm PAe. zu und schüttelt kräftig um. Man läfst 1 Stde. stehen, hebert bis zum Teilstrich 19 ab, verdampft den Ä. und trocknet den Rückstand 2 Stdn. bei 100°. Die gefundenen Centigramme Fett geben direkt den Gehalt in Prozenten an. Bei genauen Arbeiten verwendet man mehr Substanz und äthert mehrere Male aus. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 736—38. 15/6. Åkarp. Aluarps Lab.) DITTRICH.

L. Vuaflart, *Praktische Winke zur Butteruntersuchung.* Die Best. des *W.*, welches jetzt häufig zu Fälschungszwecken zugesetzt wird, gibt nach der volumetrischen Methode ungleiche Resultate, weit bessere erhält man durch Ermittlung des Gewichtsverlustes nach 24-stdg. Trocknen bei 100°; bei längerem Trocknen bei etwas höherer Temperatur verliert Butter weiter an Gewicht infolge Weggang anderer flüchtiger Stoffe. Unverfälschte Butter enthält gewöhnlich 15—17% W. — Die Best. des *Kaseïns*, welches als Weichquark gleichzeitig zur Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit der Butter zugesetzt wird, oder richtiger der *fettfreien, organischen Substanz* geschieht durch Extraktion der zur W.-Best. benutzten und wieder geschmolzenen Probe durch PAe., und sammeln der unl. auf einem Filter. Nach völligem Auswaschen bringt man alles mit einem gebogenen Stahlspatel in einen Platintiegel, trocknet und wägt. Nun verascht man, wägt wieder und ermittelt aus der Differenz beider Wägungen die organische Substanz. In dem Ätherauszug läfst sich auch noch durch Verdunsten das Fett bestimmen.

Die *Best. der flüchtigen S.* läfst sich unter geringer Abänderung des offiziellen

Verf. wesentlich vereinfachen, wenn man die allmähliche Zugabe von W. durch einen Wasserdampfstrom ersetzt. Man filtriert etwa 5 ccm Butter in ein Becherglas von böhmischem Glas von 42 mm Durchmesser und 72 mm Höhe und wägt dies. Die Verseifung erfolgt durch 2 ccm einer gesättigten Ätzkalilösung unter Erwärmen auf 50° nach jedesmaligem Schütteln. Am nächsten Tage löst man die Seife in warmem W. und spült, wenn die Lsg. klar ist, alles in einen 750 ccm-Kolben über, so daſs das Volumen 180 ccm beträgt. Nach Zufügen von 10 ccm 50%iger Phosphorsäure schreitet man zur Dest., welche in einem besonderen App. ausgeführt wird. Der Kolben taucht in ein $CaCl_2$-Bad, welches durch eine MARIOTTEsche Flasche auf gleichem Niveau gehalten wird, seine Temperatur beträgt 120°. Auf dem Kolben sitzt zur Zurückhaltung übergespritzter H_3PO_4-Tröpfchen ein mit 2 Kugeln versehenes Rohr, u. daran schlieſst sich ein unten schräg abgeschnittener, 60 cm langer Kugelkühler. Das Destillat fängt man in einem 400 ccm Kolben auf, filtriert es jedoch vorher durch ein glattes 10 cm-Filter von schwedischem Papier. Wenn das Bad 120° erreicht hat, destilliert man erst mit einem gelinden Dampfstrom, den man später verstärkt. Das 400 ccm betragende Destillat titriert man mit $^1/_4$-n. NaOH und Phenolphtaleïn und berechnet auf Buttersäure. Aus einer gröſseren Zahl Proben nimmt Vf. als unterste Grenze 5,5; Butter mit geringerem Gehalt an flüchtiger Säure dürfte mit Pflanzenfetten verfälscht sein, welche wie Margarine 0,3—1% oder Kakaobutter 3,3—3,6% davon enthalten. — Die Best. der VZ. erfolgte durch Verseifen von etwa 4 g Butterfett mit 25 ccm alkoh. ca. n. KOH, deren Titer nach vorherigem Filtrieren und event. Entfärben über Tierkohle mit $^1/_2$-n. H_2SO_4 bestimmt ist, in einem 400 ccm-Erlenmeyerkolben von böhmischem Glase durch gelindes Erwärmen am Rückfluſskühler. Nach Zugabe von 50 ccm W. von 50° wurde das unverbrauchte Kali durch $^1/_2$-n. H_2SO_4 zurückgemessen. Die VZ. steigt mit dem Gehalt an flüchtiger S., Vf. fand sie zwischen 226—239 liegend; Margarine besitzt nur eine niedrige VZ. 194—197, während Kakaobutter hohe VZ. aufweist 258—257; infolge dessen läſst sich durch Best. der VZ. einer Verfälschung leicht auf die Spur kommen. — Bei der Best. der RMZ. muſs man, da dies eine konventionelle u. willkürliche Methode ist, stets genau in der gleichen Weise arbeiten. Man verseift in einem 300 ccm-Kölbchen etwa 5 g Butterfett durch Kochen mit 2 ccm 50%igem KOH und 10 ccm A. am Rückfluſskühler. Zum Verjagen des A. erwärmt man 2 Stdn. auf kochendem Wasserbade und löst die Seife in 100 ccm dest. W. Am folgenden Tage fügt man H_2SO_4 (40 ccm im l) im Überschuſs hinzu und destilliert in 30 Min. 110 ccm über. Vom Filtrat titriert man bei Ggw. von Phenolphtaleïn 100 ccm mit $^1/_{10}$ NaOH und berechnet unter Zufügen von $^1/_{10}$ auf 5 g Butterfett. Die Best. der RMZ. ist besonders bei geringen Mengen flüchtiger S. wichtig; als Minimum nimmt Vf. 21 an, Kakaobutter etc. haben niedrigere Zahlen 6 und 8.

Die *Best. der flüchtigen, l. und unl. S.* erfolgte nach den Angaben von MUNTZ und COUDON. Ca. 10 g Butterfett werden in einem Becherglase von böhmischem Glase von 6 cm Durchmesser und 10 cm Höhe bei 50—60° mit 5 ccm konz. KOH unter Umschütteln verseift. Am folgenden Tage bringt man die Seife durch Erwärmen mit 150 ccm W. zur Lsg., gieſst alles in einen annähernd gewogenen Destillierkolben und ergänzt das Gewicht auf 220 g (oder man nimmt auch von vornherein 200 ccm k. W. zur Lsg.). Sodann fügt man 30 ccm 15%ig. H_3PO_4 hinzu und destilliert unter Zwischenschaltung eines Fraktionieraufsatzes 200 ccm ab. Nach 24 Stunden filtriert man, wäscht Ballon und Filter mit wenig W. nach und titriert mit $^1/_4$-n. KOH und Phenolphtaleïn. Den zum Auffangen benutzten Kolben und den Destillationskolben, sowie Kühler und Filter spült man mit A. aus und titriert diese alkoh. Lsg. ebenfalls. Beide Zahlen berechnet man auf Buttersäure und multipliziert das Verhältnis der unl. zu der l. S. mit 100. Die Werte

schwankten zwischen 5,3 und 18,8 und lagen im Mittel bei 12,1. Im Gegensatz zu Butter hat Kakaobutter sehr hohe Zahlen (226—231), Pflanzenfette dagegen sehr niedere (48—72), so daſs Fälschungen leicht zu entdecken sind. — Die Best. der *Jodzahl* geschieht nach HALPHEN mit 0,7—0,8 g Butterfett (man löst ca. 2 g in einem 50 ccm-Kölbchen in Chlf. und nimmt von der Lsg. 20 ccm); die Jodzahlen von Butter schwankten erheblich, sie lagen zwischen 26 und 44,8; diejenigen anderer Fette sind höher; es kann daher in manchen Fällen die Jodzahl zur Entdeckung von Fälschungen dienen, jedoch sind diese selten. — Zur *Best. der Refraktion* verwendet Vf. den App. von AMAGAT; die Abweichung betrug bei Butter —25—34°, bei Margarine —15—19°, bei Kokosnuſsbutter —54°; Pflanzenfette geben + Zahlen. (Rev. intern. falsific. **19**. 20—23 und 45—50. Januar-April. Pas de Calais. Station agronomique.) DITTRICH.

Siro Grimaldi, *Über eine Verfälschung von Pfeffer in Körnern.* Vf. berichtet über einen ähnlichen neuen Fall von Verfälschung von Pfefferkörnern durch sog. *Pepin* (Oliven-, Mandel-, Nuſs- etc. Schalenpulver) gemischt mit Getreidemehl, Kohlenpulver u. dgl., wie es von ihm schon früher einmal (Staz. sperim. agrar. ital. **34**. 705; C. **1901**. II. 822) beobachtet worden war. Da derartige Fälschungen neuerdings in Italien mehrfach beobachtet worden (vgl. z. B. BIMBI, Boll. Chim. Farm. **41**. 600; C. **1902**. II. 1271, sowie BIMBI u. TEIXEIRA, Boll. Chim. Farm. **39**. 534; **45**. 68. 188; C. **1900**. II. 736; **1906**. I. 1056. 1576) verlangt Vf. ein energisches Vorgehen gegen derartige Manipulationen. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 1010—14. [April 1905.] Siena. Städt. chem. u. agrikulturchem. Lab.) ROTH-Cöthen.

J. H. Long, *Über Extraktion von Fett aus Fäces und das Vorkommen von Lecithin.* Vf. hat *Fettbest. in Fäces* sowohl nach der üblichen Sandmethode als auch unter Anwendung von Papierwickeln, ausgeführt wie sie bei der bekannten Milchprobe verwendet werden. In letzterem Falle wurden gröſsere Mengen Rohfett erhalten als bei der Sandmethode. Bei der Papierwickelmethode wird, wie bei der üblichen Methode die zu untersuchende feuchte M. mit sehr verd. HCl schwach angesäuert. Dann werden 10—15 g der einheitlich gemischten Probe mit einem Spatel auf einem Streifen Papier ausgebreitet, der Streifen aufgerollt, mit einem Stück extrahierten Baumwollengarn verschlossen und getrocknet. Der so hergestellte Wickel trocknet schnell zu praktisch konstantem Gewichte, bedeutend schneller, als beim Trocknen in M. Der getrocknete Wickel wird in der üblichen Weise im Soxhlet mit wasserfreiem Ä. extrahiert. Der Verdampfungsrückst. der äth. Lsg. stellt das Rohfett dar, das Cholesterin, Lecithin und einige andere Substanzen enthält. 10 g feuchter Fäces geben 2—2,5 g Trockensubstanz, aus denen 0,4—0,8 g Rohfett extrahiert werden können. Für 1 g Fett fand Vf. häufig 1,5 mg P_2O_5 nach der Veraschung des Fettes mit Soda u. Salpeter, u. zwar in Fällen, wo pathologische Zustände nicht angenommen werden konnten. Die bei drei Proben normaler Fäces im extrahierten Fett gefundene Menge P_2O_5 würde, auf Lecithin berechnet, einer täglichen Ausscheidung von 3—5,5 g Lecithin entsprechen. Nach DEUSCHER (Jahresber. über die Fortschritte der Tierchemie, **1898**. 606) sollen in pathologischen Fällen mit den Fäces täglich bis 8 g Lecithin ausgeschieden werden, berechnet aus dem P_2O_5-Gehalt des Ä.-Extraktes. Vf. hält die Ausscheidung solcher Mengen Lecithin für unwahrscheinlich und weitere Unterss. über die Art der durch Ä. aus den Fäces extrahierbaren organ. P-Verbb. für erforderlich. Die Annahme, daſs diese organ. P-Verbb. ausschlieſslich lecithinartige Verbb. seien, erscheint nicht gerechtfertigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 704—6. Juni. [März]. Northwestern Univ.) ALEXANDER.

Ipsen, *Über den Nachweis von Atropin.* Das Atropin, sowohl in Form der

Beeren, als auch in Subst. chem. rein genommen, wird von allen Körperstellen rasch resorbiert und im Körper durch den Blutstrom nach Maſsgabe der Blutverteilung verbreitet. Die Ausscheidung beginnt rasch und erfolgt auf allen Abscheidungswegen des Körpers; ihre Dauer ist bei Menschen u. Tieren infolge der spezifischen, sekretionslähmenden Wrkg. des Atropins verzögert u. beträgt beim Menschen nach Vergiftung mit 3—5 Atropabeeren 4—5 Tage, beim Tier (Hund) nach subkutaner Zuführung von 0,5 g Atropinsulfat 14 Tage. Ein einzelnes Samenkorn der fast 200 Stück Samenkörner bergenden Fruchthülle einer Beere, welches den Körper mit dem Kot verläſst, reicht nach vorausgegangenem Reinigen und Zerdrücken in schwach angesäuertem W. aus, um mit dem wss. Extrakt den physiologischen Nachweis am Menschenauge zu führen. Das Atropin widersteht der Fäulnis; es gelang, das Alkaloid das in einer Menge von 0,03 g als Sulfat in je 300 ccm Blut, Harn und Bier oder als reines Atropin in 300 ccm Blut zersetzenden Einflüssen, z. Tl. bei 35°, ausgesetzt war, noch nach 12 Jahren wieder zu erkennen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **31**. 308—22. April. Innsbruck.) PROSKAUER.

Carl Wolff, *Eine vereinfachte Kaffeïnbestimmung im Rohkaffee.* Zu dem Ref. auf S. 171 sei noch bemerkt, daſs der Verdampfungsrückstand des Essigäther-, bezw. Chlf.-Auszuges nicht als reines Kaffeïn anzusehen ist, sondern daſs darin, ebenso wie bei dem SOCOLOFFschen Verf., der N bestimmt und daraus das Kaffeïn berechnet werden muſs. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 186—98. 30/5. Breslau.) DITTRICH.

Richard Böhme, *Über die Bestimmung von Petroleum, Petroldestillaten und Bensol in Terpentinöl, Kienöl und in Terpentinölersatzmitteln.* Die für diesen Zweck geeignete Methode von HERZFELD (Z. f. öffentl. Ch. **9**. 454; C. **1904**. I. 584) beansprucht viel Zeit und auch viele App. Vf. versuchte deshalb zur Abkürzung der Methode die Behandlung mit rauchender H_2SO_4, jedoch greift diese nicht nur Bzl., sondern auch Petroleumdestillate stark an, und man erhält zu niedrige Resultate. Ein etwas abgeändertes Verf. gab ihm dagegen an selbst hergestellten Gemischen recht gute Resultate. In 20 ccm eines Säuregemisches von 1 Vol. rauchender und 3 Vol. konz. H_2SO_4, welche sich in einem 40 ccm fassenden „Petroleumkohlenwasserstoffkölbchen“ (von OTTO PRESSLER in Leipzig zu beziehen) befinden, dessen 10 ccm enthaltender Hals in $^1/_5$ ccm geteilt ist, läſst man unter Umschwenken u. event. Kühlung 10 ccm des Untersuchungsobjektes flieſsen, gibt nach 1 Stunde so viel konz. H_2SO_4 am Rande der Wandung entlang hinzu, bis der abgeschiedene Teil sich vollständig im Halse befindet, und liest nach 2—3 Stunden, oder besser noch am nächsten Tage, ab. Den obenauf schwimmenden, von der S. nicht aufgenommenen Teil verwendet man zur Best. der Refraktion, welche, wenn reines Terpentin- oder Kienöl vorliegt, gröſser als die des ursprünglichen Öles ist, Zusätze von Petroleum und Bzn. machen ihn kleiner oder die Differenz nur sehr gering. Durch die H_2SO_4 werden aus 10 ccm reinem Terpentinöl etwa 0,9 ccm in S. unl. abgeschieden, mit zunehmendem KW-stoff-Gehalt verschwindet das Plus und geht bei 50% Benzingehalt sogar in Minus über. Einer Abscheidung von 1,25 ccm entspricht ein Gehalt von 5%, 2,5 ccm = 20%, 3,35 ccm = 30%, 4,75 ccm = 40%. Bei mehr als 4,5, bezw. 5,5 ccm Abscheidung ist der Vers. mit nur 20, bezw. nur 10 ccm kons. H_2SO_4 auszuführen u. das Resultat mit 10 zu multiplizieren. Ist die Abscheidung nur gering, dann ist auch die Refraktion zu bestimmen.

Die quantitative Best. von *Bensol* im Terpentinöl gibt nach der HERZFELDschen Methode ungenaue Resultate, ebenso ist die Einw. von Schwefelsäure von verschiedener Konzentration ungleichmäſsig und nicht für quantitative Best. verwendbar. Dagegen läſst sich manchmal die Best. der *Bromzahl* nach C. SCHREIBER u. F. ZESCHE (Chem.-Ztg. **23**. 688; C. **99**. II. 594) gut brauchen, jedoch verwendet

Vf. nur 10 ccm einer Kaliumbromidbromatlsg. von bekanntem Gehalt (etwa 80 g Br im l), gibt diese in einen 100 ccm-Schüttelcylinder, fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 2) hinzu und läfst aus einer Bürette die alkoh. Lsg. (1 ccm in 50) des zu prüfenden Öles zufliefsen, bis nach Schütteln die Bromfärbung verschwindet. Diese Methode ist rasch ausführbar u. gibt genaue Resultate. Für reines Terpentinöl ist die Br-Zahl (Anzahl g Br pro 1 ccm Terpentinöl) im Durchschnitt 2,20; Benzolzusatz erniedrigt diese Zahl entsprechend, altes Terpentinöl gibt geringe Abweichungen. (Chem.-Ztg. **30**. 633—35. 27/6. Dresden. Lab. von KNAUTH & WEIDINGER.) DITTRICH.

H. Herzfeld, *Zur Bestimmung von Benzin im Terpentinöl.* Zu der vorstehenden Arbeit bemerkt Vf., dafs er den von ihm konstruierten App. längst aufgegeben habe. Er füllt die nötige H_2SO_4 direkt in einen in $^1/_{10}$ ccm geteilten Scheidetrichter und pipettiert 10 ccm der zu untersuchenden Fl. hinzu. Die Mischung wird durch langsames Umschütteln und unter Kühlung durch die Wasserleitung in wenigen Minuten erreicht. — Bei hohem Benzingehalt richtet sich Vf. hinsichtlich der anzuwendenden H_2SO_4 ebenfalls nach dem Brechungsindex; bei kleinen Mengen Bzn. fraktioniert er erst die Fl. und untersucht die einzelnen Fraktionen. (Chem.-Ztg. **30**. 697. 14/7. Berlin.) DITTRICH.

H. Köhler, *Beitrag zum Nachweis von Verfälschungen im Naturasphalt.* Vf. widerlegt die Einwände, welche MALENKOWIC (S. 173) gegen seine Ausführungen (Chem.-Ztg. **30**. 36; C. **1906**. I. 608) erhoben hat. (Chem.-Ztg. **30**. 673—75. 7/7. Berlin.) DITTRICH.

A. M. Doyle, *Notizen über Schreibmaschinenbänder.* Vf. berichtet über eine Unters. von 99 Schreibmaschinenbändern verschiedener Art und Herkunft. Es ergab sich, dafs Bänder verschiedener Herkunft stark in ihren Eigenschaften differieren, dafs Bänder aus derselben Fabrik gleichfalls sehr verschieden sind, und dafs sogar das einzelne Band ungleichartig ist. Manche Bänder für Dokumentenschrift geben haltbare Schrift. Die Herstellung kopierfähiger Bänder für unzerstörbare Schrift läfst noch viel zu wünschen übrig. Die Ursachen für die Verschiedenheiten der Bänder sind mehr in der Herstellungsart als in der Zus. der für dieselben verwendeten Tinten zu suchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 706—14. Juni. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

W. Lüring, *Die Untersuchung von Seife und Fett auf Fettsäuren durch volumetrische Bestimmung.* Da die bisherigen Methoden zur Best. der Fettsäuren in Seifen und Fett infolge ihrer umständlichen Ausführung technisch nicht brauchbar sind, mifst Vf. das Volumen der durch H_2SO_4 aus der Seife abgeschiedenen Fettsäure bei 99° in beistehendem App. (Fig. 27), welcher von Dr. GOERCKI & Dr. SCHULTZE in Hannover in zwei Gröfsen, für 20 u. für 10 g Seife, geliefert wird. Zur Best. wägt man in ein mit Glasstäbchen tariertes Porzellankasserol 20, bezw. 10 g Seife ab, löst sie in 100 g Wasser, erwärmt, setzt 25 ccm 25%ige H_2SO_4 zu, kocht, bis die

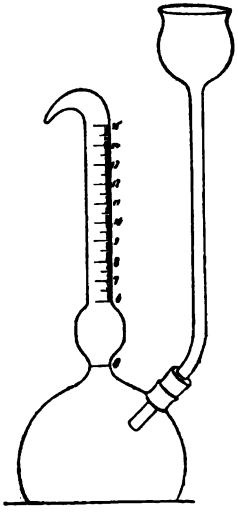


Fig. 27.

Fettsäure klar oben schwimmt, kühlt durch Eingießen von Wasser etwas ab und bringt den Inhalt unter Nachspülen mit h. W. in den Kolben, bis dieser $^3/_4$ voll ist. Den App. erhitzt man auf dem Drahtnetz und gießt durch den Trichter so viel h. W. hinein, bis der obere Rand der Fettsäure auf dem Nullpunkt steht. Durch Multiplikation des bei 99° abgelesenen Volumens und D^{99}. der Fettsäure (Tabelle im Original) erhält man den Gehalt in 20, bezw. 10 g. Bei unbekanntem Fette ermittelt man die D. pyknometrisch, indem man das h. Fett durch den Schnabel der Bürette in ein geeichtes Pyknometer gießt. Bei Verwendung von $^1/_1$-n. H_2SO_4 läßt sich nach Erstarren der Fettsäuren durch Zurücktitrieren der unverbrauchten S. der Gehalt der Seife an Gesamtalkali leicht ermitteln.

Zur Best. des Fettsäuregehaltes eines Fettes kocht man 10 g Fett mit 50 ccm A. und 50 ccm $^1/_1$-n. KOH $^1/_2$ Stunde, gibt zur Lösung der Seife h. W. hinzu, versetzt diese durch $^1/_1$-n. H_2SO_4, gießt, wenn sich nach Kochen die Fettsäure abgeschieden hat, alles in die Bürette und verfährt wie oben weiter. (Seifensiederzeitung **33**. 509—10.·20/6. Hannover.) DITTRICH.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Anwendung von biologischen Methoden zur Analyse von Nahrungsstoffen.* Zusammenfassende Übersicht über des Vfs. Unterss. auf diesem Gebiete (vgl. Chem.-Ztg. **30**. 296; C. **1906**. I. 1678 u. II. 74). (Biochem. Ztschr. **1**. 1—7. 21/6. [24/4.] Gent-Belgien. Mitteilung auf dem 6. internat. Kongr. f. angewandte Chemie in Rom 1906.) RONA.

Th. Budde, *Über die chemische Untersuchung chirurgischer Nähseide.* Vf. hat die einzelnen Bestandteile von n. Nähseide möglichst genau ermittelt, vergleichende Unterss. alter und neuer Nähseiden angestellt und die chemischen Ergebnisse mit den physikalischen Eigenschaften der Seiden am Festigkeitsprüfer verglichen. Bestimmt wurden Asche, W., Seidenbast und Seidenfibroin, und zwar nach der Krefelder Vorschrift. Aus den erhaltenen Resultaten zieht Vf. folgende Schlüsse. Für sehr alte Nähseiden kann nur der Festigkeitsprüfer entscheiden, da es unbegrenzt haltbare Nähseiden nicht gibt. Die Best. des Seidenbastes und des Seidenfibroins gestattet Schlüsse auf die Haltbarkeit einer Seide. Seiden, die weniger als 19% Bast und mehr als 71% Fibroin enthalten, sind nur beschränkt haltbar. Die Best. des Seidenfibroins, der Asche und deren Alkalität läßt mit Sicherheit Verfälschungen und Verunreinigungen einer Seide erkennen. Das Sterilisieren einer Nähseide durch Auskochen mit Sodalsg. ist nicht zu empfehlen. (Dtsch. militärärztl. Ztschr. **1906**. 291; Apoth.-Ztg. **21**. 464—65. 9/6. Berlin. Chem. Untersuchungsstelle des Haupt-Sanitätsdepots.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Busch, *Über das Verhalten einer Bacillenwolke im fließenden Wasser.* Die Unterss. betreffen Fragen der *Selbstreinigung der Flüsse.* Sie zeigten, daß die Verdünnung, d. h. die Verteilung der Bakterien im fließenden W. schon nach kurzer Zeit eine ganz enorme ist, und daß dementsprechend diesem Faktor bei der Selbstreinigung der Flüsse eine außerordentlich hohe Bedeutung zufallen muß. Dagegen scheint es fast, als spiele die Stromgeschwindigkeit als solche bei der Verteilung der Bakterien nicht eine so große Rolle, wie man annehmen sollte. Die Verss. führen zugleich die große Unsicherheit vor Augen bezüglich der Nachweise einer besonderen Spezies von Bacillen in einem ohnehin an Bakterien reichen W. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 119—31. 2/4. Ratzeburg. Hyg. Inst. Göttingen.) PROSKAUER.

W. Ramsay, *Die Reinigung der Abwässer.* Vf. erörtert die Nutzbarmachung der Abwässerbestandteile für landwirtschaftliche Zwecke und berichtet über die darauf bezüglichen Arbeiten der englischen Kommission. Er setzt dabei das Prinzip der biologischen Abwasserreinigung auseinander. Der Grad der Reinigung wird durch ein Normalmaſs gemessen, das aber nicht für alle Verhältnisse maſsgebend sein kann. Das Komitee zur Unters. der Flüsse, MERSEY u. IRWELL, hat festgesetzt, daſs ein Zufluſs, welcher 24 Stunden nach Entnahme einer Probe nicht mehr als 3—4 ccm O pro l bei 18° absorbiert, als ausreichend angesehen werden muſs. Um sich gegen die Möglichkeit zu sichern, daſs der Zufluſs steril sei, muſs man auch die Aufnahme von O durch eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von $KMnO_4$ begrenzen und manchmal aufserdem den org. N, den sog. Albuminoid-N, durch Destill. mit $KMnO_4$ bestimmen. Der Zufluſs darf nicht verfaulen, bevor er in den Fluſs eintritt.

Nach dem von CAMERON empfohlenen Faulkammersystem gehen von den in den Abww. enthaltenen festen organischen MM. innerhalb 24 Stdn. 40—50% in den gasförmigen Zustand über, doch kann die Fl. nicht zur Berieselung wegen ihres Gehaltes u. Geruches nach H_2S verwendet werden. Dem Vf. erscheint es richtiger, die org. Substst. zur Hälfte zu desoxydieren in der Absicht, sie weniger kompakt und dem Einfluſs der aerobischen Mikroben leichter zugänglich zu machen. — Vf. geht näher auf die Berieselungs- und Kontaktverff. u. auf die Nutzbarmachung der Rückstände ein.

Die englische Abwässerkommission hat empfohlen, für jeden groſsen Fluſs oder für jede Gruppe kleinerer Flüsse besondere Bureaus einzurichten, die von ein und demselben Hauptbureau abhängen. Diesen soll zugleich die Überwachung der Quellen, aus denen man Trinkw. entnimmt, übertragen werden; gleichzeitig wären sie zu beauftragen einen Gerichtshof erster Instanz zu bilden, um alle Streitigkeiten zwischen Fabriken u. städtischen Behörden abzuurteilen. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 135—39. 15/5. [27/4.*] London. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) PROSKAUER.

W. J. Dibdin, *Neue Verbesserungen bei der biologischen Behandlung von Abwässern.* Vf. berichtet über Verss., die sich auf gewisse Abänderungen des Materials der Oxydationskörper für Abwässer beziehen, u. a. Aufbau von Schieferstücken, Ziegelbrocken u. dgl. mit gröſseren oder geringeren Abständen. Es werden die Befunde an Albuminoid-NH_3, Permanganatverbrauch, NH_3 mitgeteilt, die unter den verschiedensten Versuchsbedingungen im Reinwasserabfluſs erhalten wurden, u. die einen Maſsstab für den Reinheitsgrad des letzteren abgeben sollen. Dabei wird auf die Nitrifikation Rücksicht genommen, u. es werden Analysen von den in den Körpern zurückgebliebenen festen MM. mitgeteilt. Betriebstechnische Beobachtungen, wie die Dauer u. Aufnahmefähigkeit der Körper, sind ebenfalls vom Vf. gemacht worden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 314—18. 15/5. [9/4.*].) PROSKAUER.

K. Farnsteiner, *Verunreinigung von Grundwasser durch die Abwässer einer Harzverarbeitungsanlage.* Da der Verdacht nahe lag, daſs die Abwässer einer Harzverarbeitungsanlage, welche zum Teil direkt in das Erdreich gelassen wurden, das Grundwasser und somit auch drei in einer Entfernung von 200—400 m befindliche 18 m tiefe Brunnen verunreinige, wurde das Wasser derselben einer Unters. unterzogen besonders auf flüchtige S. mit niedrigem Mol.-Gew., wie Essigsäure u. Buttersäure, ferner auf neutrale, flüchtige Stoffe (Aldehyde u. Ketone) u. schlieſslich auf neutrale u. saure Harzbestandteile. Das Wasser wurde zunächst durch mehrfache Destillation in saurer und schwach alkalischer Lösung in die obigen drei Gruppen getrennt und diese einzeln geprüft. *Flüchtige Säuren* wurden durch Titration unter Zusatz von wenig Phenolphtaleïn bestimmt, manchmal wurde auch das mittlere Mol.-Gew. der S. durch Wägung der Salze festgestellt und mit den

Salzen besondere Prüfungen angestellt. Auf *Aldehyde und Ketone* wurde verschiedentlich geprüft: Nesslers Reagens gibt mit Aldehyden eine gelbe Fällung, welche durch KCN grau wird, Ketone geben hellgraue, in KCN l. Ndd. Das Reagens von Denigès (C. **99**. I. 233 u. 673) gibt beim Erhitzen mit Aldehyden und Ketonen Ndd., Jod in alkal. Lsg. gibt Jodoform. Fuchsinschweflige S. wird durch aldehydhaltige Substanzen rot gefärbt; durch wenig HCl tritt eine violette Färbung ein. Alkalische Ag-Lsg. (1 Tropfen 1% Ag-Lsg. + 2 Tropfen 20%ig. KOH zu 10 ccm Fl.) wird durch Aldehyde reduziert. *Neutrale und saure harzartige Stoffe* werden durch Ausschütteln mit Ä. direkt oder aus saurer oder alkal. Lsg. oder der Destillationsrückst. als teerige MM. gewonnen. Auf diese Weise wurde in unzweideutiger Weise ein Zusammenhang der Brunnen mit den Abww. nachgewiesen. (Z. f. Unters. Nahr.- Genufsm. **11**. 729—35. 15/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) Dittrich.

F. Winteler, *Verbesserungen im Abrösten von Feinkiesen.* In dieser Abhandlung, die rein technischen Inhalts ist, werden hauptsächlich *Röstöfen* beschrieben und in Zeichnungen vorgeführt. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **30**. 467—69. 16/5.) Bloch.

H. Pellet, *Die Zuckerfabrikation auf Java während der Saison von 1905.* Vf. knüpft an das soeben erschienene Resumé über die Arbeit der Zuckerfabriken Javas eine Reihe von Bemerkungen u. gibt Fingerzeige für die Verbesserung der Fabrikskontrolle u. der Fabrikation selbst. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **23**. 1216—22. Mai.) Mach.

A. Fisher, *Die fabrikmäfsige Darstellung reinen Ahornzuckers und Ahornsirups und die Bedeutung dieser Industrie.* Vf. erörtert die Jahresproduktion und die Ausdehnung der genannten Industrie in Kanada, sowie die Maßnahmen, die zum Schutze der reellen Fabrikation vom kanadischen Staate getroffen sind, u. gibt eine eingehende Schilderung der praktischen Saftgewinnung, der Fabrikseinrichtung und des Fabrikbetriebes. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 637—64. Juli.) Mach.

A. Herzfeld, *Über die Verwendbarkeit der Hydrosulfite als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation.* Verss. zur Best. der Bleichwrkg. einiger Hydrosulfitpräparate, die neuerdings von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und von den Höchster Farbwerken zu billigem Preise hergestellt werden u. bereits Eingang in der Praxis gefunden haben, haben erkennen lassen, daß Hydrosulfit, das auf reine *Karamel*lsgg. keine Wrkg. ausübt, die intermediären Farbstoffe bleicht, aus welchen bei längerem Erhitzen das Karamel entsteht. Diese intermediären Farbstoffe scheinen nach der Behandlung mit Hydrosulfit die Fähigkeit zu verlieren, im Betrieb in echte Karamelfarbstoffe überzugehen, wodurch sich die guten Erfolge, die viele Raffinerien erzielt haben, erklären würden. Dauernd nachteilige Wrkgg. sind von der Verwendung des Hydrosulfits nicht zu befürchten. Ein Zusatz der Präparate zu den letzten bereits an Karamel reichen Fabriksprodd. erscheint zwecklos. Bei der Verwendung von Hydrosulfit ist die Alkalität der Säfte vor dem Zusatz etwas höher zu halten, um eine Zunahme des Reduktionsvermögens zu vermeiden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 629—37. Juli.) Mach.

H. Will und **H. Wanderscheck**, *Beiträge zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 303—9. 19/5. — C. **1906**. I. 979.) Proskauer.

G. Ellrodt, *Unterschied des Diastasegehaltes von Malzen aus grofskörnigen und*

kleinkörnigen Gersten. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 209—10. 7/6. — C. **1906**. II. 177.) PROSKAUER.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle.* Bericht über das Jahr 1905. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 44—47. März. 76—79. April. 99 bis 103. Mai. 126—30. Juni und 154—57. Juli.) ROTH-Cöthen.

A. J. J. Vandevelde, *Chemische Bemerkungen über die Papiere und die Tinten.* Die Beobachtung, daſs die Schrift in den Standesamtsregistern von Gand beträchtlich verblaſste, veranlaſste den Vf. zu Unterss. über *Papiere und Tinten für Dokumente.* Nach W. HERZBERG ist die Ggw. von freier S. in Papieren eine groſse Seltenheit. Vf. fand aber, daſs gerade in einem Säuregehalt des Papieres die Ursache des beobachteten Miſsstandes zu suchen sei. Es ist deshalb von Wichtigkeit, den Säuregehalt von Papieren für Dokumente zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden 10 g Papier in kleinen Stücken unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang mit 100 ccm W. mazeriert. Die Fl. wird abgegossen, der Rückst. mit 25 ccm W. gewaschen und dann mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$-Lsg. mit Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm $Ba(OH)_2$-Lsg. auf 100 g trocknes Papier berechnet, bezeichnet Vf. als **Säurekoeffizienten des Papieres**. Vf. hat den Säurekoeffizienten einer Anzahl von Papieren, unter denen sich auch einige alte Manuskripte befanden, bestimmt. Die ermittelten Werte schwanken zwischen 0 u. 280. Bei einem Manuskript aus dem Jahre 1673 betrug er 77. Vf. hält die Forderung für angebracht, daſs bei Papieren für Dokumente der Säurekoeffizient nicht mehr als 50 betragen dürfe.

Bei Tinten für Dokumente hält es Vf. für erforderlich, daſs eine Eisengallustinte verwendet werde, die 5,5 g Fe und 6—7 g Lampenruſs im Liter enthält. Eine solche Tinte erhielt Vf. durch Vermischen von 3 Volumen Pelikantinte (GÜNTHER WAGNER, Hannover) mit 1 Volumen einer Schwärze, die durch Verreiben von 5 g Lampenruſs und 5 g Gummi arabicum mit 100 g W. hergestellt worden war. (Revue des Bibliotheques et Archives de Belgique **4**. 77—85. Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

Ed. Graefe, *Braunkohlenteerindustrie.* Bericht über die Lage und Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 691—94. 14/7. Webau.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 171900 vom 27/5. 1905. [18/6. 1906].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan.* Bei der bekannten Darst. von Trichloräthylen, $CHCl:CCl_2$, aus symmetr. Tetrachloräthan, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$, durch Einw. von alkoh. Kali entsteht stets viel Dichlorvinyläther, $C_2HCl_2(OC_2H_5)$. Dieser Übelstand wird nun vermieden, wenn man statt des alkoh. Kalis wss. Alkali, wss. Alkalicarbonat oder wss. Suspensionen alkal. Erden oder überhaupt wss. Lagg. oder Suspensionen solcher Verbb. benutzt, welche alkalisch wirken, wie besonders Soda, Pottasche, Calciumcarbonat. Man verfährt zweckmäſsig so, daſs man ein Gemisch von Tetrachloräthan, W. und Kalk unter Rühren in einem mit einem Fraktionieraufsatz verbundenen Kessel erhitzt. Die mit dem Fortschreiten der Rk. aufsteigenden Dämpfe von *Trichloräthylen* gelangen, durch

den Fraktionieraufsatz von Tetrachloräthan befreit, in einen Rückflußkühler. Die in letzterem herabfließende Fl. wird von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich durch einen geeignet angebrachten Hahn abgelassen. Durch diese stetige Entfernung des Trichloräthylens wird einerseits verhindert, daß die Temperatur im Kessel zu sehr sinkt, andererseits daß das Tetrachloräthan sich verdünnt. Das Trichloräthylen soll als Lösungsmittel, sowie zu synthetischen und pharmazeutischen Zwecken Anwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 171935 vom 22/2. 1905. [18/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid.* Während nach KOHLER (Amer. Chem. J. **19**. [1897.] S. 731; C. **1898**. I. 20) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf methionsaures Kalium Chlormethylsulfosäurechlorid entsteht, läßt sich *Methionsäurechlorid* in glatter Weise und in guter Ausbeute bei der Einw. der Chloride des Phosphors auf freie Methionsäure darstellen:

$$CH_2\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix} + 2PCl_5 = CH_2\begin{matrix}SO_2\cdot Cl\\SO_2\cdot Cl\end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Das entstandene Phosphoroxychlorid läßt sich abdestillieren u. der Rückstand durch Dest. im Vakuum reinigen. Das Methionsäurechlorid ist eine farblose Fl., Kp_{10}. 135°. Es zersetzt sich langsam mit W. zu Methionsäure. Durch Kochen mit Anilin in Chloroformlsg. geht es in das bei 192° schm. Anilid, $CH_2(SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, über, das in W. wl., in verd. Alkalien sich löst und durch SS. wieder ausgefällt wird. Das Methionsäurechlorid soll als Zwischenprod. zur Herst. von pharmazeutischen Präparaten und von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 171936 vom 12/10. 1901. [8/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; vgl. C. **1906**. I. 1809.)

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salsartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten.* Trägt man frisch gefälltes *Kupferhydroxyd* in die wss. Lsgg. der gemäfs den Patenten 129031, 132322 und 133587 (C. **1902**. I. 687; II. 169 u. 491) erhältlichen Alkalisalze von *Eiweißspaltungsprodd.* ein, so löst sich das Kupferhydroxyd auf und die Lsg. enthält eine Verb. des Eiweißspaltungsprod. mit dem Kupfer, die in ihren Eigenschaften mit jener nach dem Verf. des Hauptpat. 170434 dargestellten übereinstimmt; sie reagiert auch auf Curcumapapier deutlich alkal.; der Kupfergehalt beträgt 7—8%, der Natriumgehalt etwa 2%.

Kl. 12p. Nr. 171937 vom 16/11. 1901. [8/6. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; früheres Zus.-Pat. Nr. 171936; s. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salsartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten.* Die Abänderung des durch Pat. 171936 geschützten Verf. zur Darst. salzartiger Kupferverbb. von Eiweißspaltungsprodd. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das gefällte Kupferhydroxyd durch technisches *Kupferoxydhydrat* ersetzt. Die Eigenschaften der Prodd. entsprechen völlig denjenigen des Pat. 171936, der Kupfergehalt beträgt etwa 7%, der Natriumgehalt 2,5%.

Kl. 12p. Nr. 171938 vom 17/11. 1901. [8/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; frühere Zus.-Patt. 171936, 171937; s. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salsartiger*

Kupferverbindungen von Eiweifsspaltungsprodukten. Die Patt. 171936 u. 171937 betreffen eine Abänderung des Verf. zur Darst. von *Kupfereiweifsverbb.* gemäfs Pat. 170434, die dadurch gekennzeichnet ist, dafs man an Stelle des Kupfersulfats Kupferhydroxyd verwendet. Im weiteren Verfolge der Unterss. wurde nun gefunden, dafs man mit gleichem Erfolg anstatt des Kupferhydroxyds Kupfercarbonat verwenden kann, das man durch Fällen einer Kupfersulfatlsg. mit Soda erhält. Bei diesem Verf. werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn man das Kupfercarbonat in frisch gefälltem Zustande verwendet, doch kann man auch getrocknetes Kupfercarbonat benutzen, wenn man dieses vorher mit W. sehr fein anrührt.

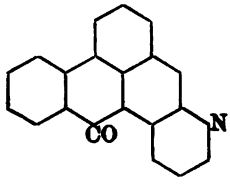
Die so erhältliche Verb. bildet ein braunes Pulver, sie unterscheidet sich von dem gemäfs des Hauptpatentes darstellbaren Prod. durch Auftreten von freier Kohlensäure beim Versetzen der Lsg. mit Salzsäure. Dampft man die filtrierten Lsgg. im Vakuum unter 60° ein, so behält die Verb. ihre blaue Farbe auch beim Wiederauflösen bei. Sie enthält etwa 8% Kupfer, 2,4% Natrium und zeigt sonst die gleiche Eigenschaft wie die nach dem Verf. des Hauptpatentes dargestellten Verbb., sie zeigt auch auf Curcumapapier deutlich alkal. Rk. an.

Kl. 12p. Nr. 171939 vom 26/3. 1904. [8/6. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen.* Bekanntlich liefert das β-Aminoalizarin bei der Kondensation mit Glycerin, z. B. in schwefelsaurer Lsg., das Alizarinblau, d. h. das Chinolin des Alizarins. Aller Voraussicht nach hätte also das β-Aminoanthrachinon bei analoger Behandlung das Anthrachinolinchinon liefern müssen. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dafs die Rk. bei der Verwendung von β-Aminoanthrachinon anders verläuft, indem sie über die Chinolinringbildung hinausgeht und ein zweites Molekül Glycerin miteinbezieht. Ein analoges Verhalten zeigen andere Aminoanthrachinone, welche eine Aminogruppe in β-Stellung enthalten. Die Kondensation der β-Aminoanthrachinone mit Glycerin kann in Ggw. oder bei Abwesenheit von Nitrobenzol oder ähnlich wirkenden Agenzien vorgenommen werden. Die entstehenden Kondensationsprodd. besitzen basische Eigenschaften. Sie scheiden sich beim Eingiefsen der Reaktionsmasse in Eiswasser in gelben Flocken gröfstenteils aus. Der Rest kann aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkalien abgeschieden werden. Die Prodd. lösen sich in kons. Salzsäure teilweise unter B. von Salzen auf, welche mit W. wieder dissociieren. Die Lsg. in kons. Schwefelsäure ist rotbraun mit starker moosgrüner Fluorescenz. Das Kondensationsprod. aus β-Aminoanthrachinon u. Glycerin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder mehrerer, einander sehr ähnlicher Verbb. basischer Natur. Als wesentlicher Bestandteil kann durch Umkristallisieren aus Toluol ein in schönen gelben Nadeln kristallisierender Körper vom F. 251° und der empirischen Formel $C_{20}H_{11}ON$ isoliert werden. Er scheint durch Kondensation von 1 Mol. *β-Aminoanthrachinon* mit 2 Mol. *Glycerin* nach der Gleichung:

$$C_{14}H_9O_2N + 2C_3H_8O_3 = C_{20}H_{11}ON + 7H_2O$$

entstanden zu sein. Das Kondensationsprod. aus β-Aminoanthrachinon u. Glycerin von der empirischen Formel $C_{20}H_{11}ON$ soll als *Benzanthranchinolin* bezeichnet werden (analog der Bezeichnung Anthrachinonchinolin) und besitzt wahrscheinlich nebenstehende Konstitution. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht der violettblaue Küpenfarbstoff *Cyananthren.* Das neben dem Benzanthronchinolin entstehende Produkt vom F. 232—234° kann bei öfterem Wechsel des Lösungsmittels in Benzanthronchinolin und eine *Verbindung* $C_{17}H_9O_2N$ vom F. 322°, die dem *Anthrachinonchinolin* isomer ist, zerlegt werden. Analog



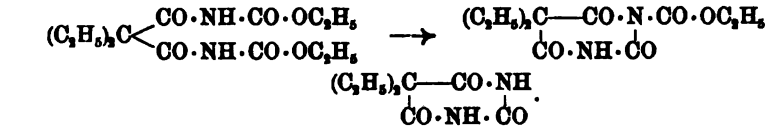
dem β-Aminoanthrachinon verhalten sich *2,6-* und *2,7-Diaminoanthrachinon* und die entsprechenden Sulfosäuren.

Kl. 12p. Nr. 171992 vom 14/7. 1904. [31/5. 1906].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Beim Erhitzen von Dialkylmalonsäurechloriden mit Urethanen im Verhältnis von 1 zu 2 Molekulargewichtsteilen entstehen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Diurethanderivate der Dialkylmalonsäure:

$$(C_2H_5)_2C(CO\cdot Cl)_2 + 2NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 = (C_2H_5)_2C(CO\cdot NH\cdot CO\cdot OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

Die *Dialkylmalonyldiurethane* sind in W. swl., mit A. und Ä. mischbare Öle. Von wss. Alkalien werden sie aufgenommen und durch SS. aus der Lsg. wieder ausgeschieden. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daſs die Dialkylmalonyldiurethane durch Behandeln mit festen Metallalkoholaten oder mit Metallalkoholaten in alkoh. Lsg. leicht in Diäthylbarbitursäuren übergeführt werden. Wird z. B. das *Diäthylmalonyldiurethan* mit einer alkoh. Natriumäthylatlsg. erwärmt und die Fl. nach dem Ansäuern eingedampft, so kristallisiert unmittelbar *Diäthylbarbitursäure* aus. Es ist anzunehmen, daſs zunächst das Natriumsalz des Diäthylmalonyldiurethans entsteht, und daſs dann unter Abspaltung von Alkohol u. Ringschlieſsung eine Carboxäthyldiäthylbarbitursäure sich bildet, die sehr leicht das Carboxäthyl abspaltet und in Diäthylbarbitursäure selbst übergeht:



Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* und von *Dipropylbarbitursäure.*

Kl. 12r. Nr. 171379 vom 15/1. 1904. [9/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163446 vom 18/6. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1207.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung eines in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen Produktes aus Birkenholzteer.* In derselben Weise, wie im Hauptpat. 163446 für Buchenholzteer angegeben, liefert nun auch *Birkenholzteer* bei der Behandlung mit Luft oder Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme ein festes, in verd. Alkalilaugen ll. Prod., welches zu denselben Zwecken verwendbar ist wie das Prod. des Hauptpatentes. Auſserdem destillieren leicht kondensierbare, wss. und ölartige Körper in gröſserer Menge ab. Das hierbei erhaltene Destillat besteht aus zwei übereinander stehenden Schichten, einer öligen und einer wss., die leicht zu trennen sind. Auch diese Destillate, insbesondere der ölige Teil davon, sind mannigfacher gewerblicher Verwendung, z. B. zu medizinischen und technischen Zwecken, als Riechstoffe, zu Insektenschutzmitteln u. s. w., fähig.

Kl. 12r. Nr. 171380 vom 26/1. 1904. [11/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163446 vom 18/6. 1903; vgl. vorst. Zus.-Pat. 171379.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Pech aus Teer und schweren Teerölen.* Das Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Pat. läſst sich nun auch zur Gewinnung von *Pech* aus *Teer* und *schweren Teerölen* verwenden, welche Prodd. danach ebenfalls feste Rückstände ergeben, welche allerdings nicht die Löslichkeit in Alkalilaugen besitzen,

aber einen weit höheren Wert haben, als die rohen Teeröle, die sich bei der gewöhnlichen Dest. des Teers in grofsen Mengen ergeben, bei Anwendung des Hauptpat. auf Teer nun aber gar nicht erhalten werden, bezw. selbst auf wertvolleres Pech und verwertbarere Destillationsprodd. verarbeitet werden können.

Kl. 15l. Nr. 169947 vom 14/10. 1904. [20/4. 1906].

Charlottenburger Farbwerke, Akt.-Ges., Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von lithographischen Druckfarben aus Firnis und Glycerin.* Die bisher für lithographischen Druck verwendeten firnishaltigen Farben, bei welchen ein fortlaufendes Feuchten u. Wischen wie bei sonst für den gleichen Zweck verwendeten Farben nicht nötig ist, zeigen aber den Übelstand, das einen ihrer wesentlichsten Bestandteile bildende Glycerin abzusondern; dies soll nunmehr dadurch vermieden werden, dafs dem zwecks Zuführung von Luft geschlagenen oder gerührten Firnis ein aus Glycerin u. einem Balsam (z. B. *Kopaivabalsam*), *weichem Hars* oder natürlichem *Terpentin* bestehendes Gemenge in kleiner Menge u. zum Schlufs eine kleine Menge *Ammoniak* zugesetzt wird.

Kl. 16. Nr. 170353 vom 5/6. 1902. [19/4. 1906].

Wilhelm Wolters, Ildehausen b. Seesen, *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Verbindungen der Phosphorsäure mit Kieselsäure.* Man hat bereits die Citratlöslichkeit von Phosphaten durch Zusammenschmelzen mit natürlichen Silikaten und Kalkstein und Abschrecken der Schmelze zu erhöhen versucht; wesentlich bessere Resultate sollen nun erzielt werden, wenn an Stelle von natürlichen künstliche *Silikate* verwendet werden. Selbstverständlich mufs das Verhältnis zwischen Silikat und Phosphat ein derartiges sein, dafs die Schmelzbarkeit des Silikats nicht bis zur Vermeidung einer dünnflüssigen Schmelze, welche Vorbedingung für das neue Verf. ist, herabgedrückt wird.

Kl. 16. Nr. 170631 vom 28/10. 1902. [3/5. 1906].

Eugen Bergmann, Calbe a. S., u. **Theodor Berliner**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Dicalciumphosphat.* Das neue Verf. bezweckt die Herst. von Dicalciumphosphat unter Benutzung der bekannten Rkk., nach welchen Tricalciumphosphat in k. wss. schwefliger S. gelöst und aus dieser Lsg. durch Kochen die schweflige S. ausgetrieben wird:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4SO_2 + 4H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(HSO_3)_2;$$
$$\text{beim Kochen: } = 2CaHPO_4 + CaSO_3 + 3SO_2 + 3H_2O.$$

Das ausgefallene Dicalciumphosphat enthält aber Calciumsulfit, welches seine Verwendung als Viehfutterbeigabe bedenklich erscheinen läfst, da über die Wirkungen der Sulfite im Tiermagen noch keine Unterss. vorliegen. — Um nun ein von Calciumsulfit freies Dicalciumphosphat zu erhalten, wird zu der Lsg. von Tricalciumphosphat in k. wss. schwefliger S. oder zu dem aus dieser Lsg. durch Kochen erhaltenen Nd. Monocalciumphosphat zugesetzt und dann die schweflige S. durch Kochen ausgetrieben:

$$\text{Lösung: } CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(HSO_3)_2 +$$
$$\text{Zusatz: } CaH(PO_4)_2 = 4CaHPO_4 + 4H_2O + 4SO_2$$
$$[\text{oder beim Nd.: } 2CaHPO_4 + CaSO_3 + CaH_4(PO_4)_2 = 4CaHPO_4 + H_2O + SO_2].$$

Anstatt *Monocalciumphosphat* als solches zuzugeben, kann man es auch durch Säurezusatz — es kommen hier Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und das derselben analog wirkende Natriumdisulfat in Frage — in den Ausgangsmaterialien selbst erzeugen, z. B. mit Schwefelsäure:

$CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(HSO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2CaHPO_4 + 4H_2O + 4SO_2$
oder mit Salzsäure:
$CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(HSO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CaH(PO_4) + 4H_2O + 4SO_2$
oder mit Phosphorsäure:
$CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(HSO_3)_2 + H_3PO_4 = 3CaHPO_4 + 4H_2O + 4SO_2$.

In allen Fällen muſs die schweflige S. durch Kochen entfernt werden, da diese in der Kälte die Rückbildung von Monocalciumphosphat und Calciumdisulfit bewirken würde: $2CaHPO_4 + 2SO_2 + 2H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + Ca(HSO_3)_2$.

Kl. 18a. Nr. 172513 vom 16/11. 1904. [3/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163465 vom 11/11. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1479.)

Thomas Rouse und **Herrmann Cohn**, London, *Verfahren zum Brikettieren mulmiger Eisenerze durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs die Erze nur mit ca. 0,1% Wasserglas vermischt, geformt und an der Luft gehärtet werden, da sich solche bereits für die Verarbeitung im Schmelzofen eignen. Ein Härten bei höherer Temperatur ist nur dann erforderlich, wenn die Briketts versendet werden sollen.

Kl. 18c. Nr. 171837 vom 26/2. 1903. [9/6. 1906].

Carlo Lamargese, Rom, *Verfahren zur Zementierung von Metallen.* An Stelle der bisher zur Zementierung von Metallen benutzten Holzkohle, welche aus Fichtenholz oder anderen Holzarten, auch wenn sie ganz oder teilweise mit Rinde bedeckt sind, gewonnen wird, wird nunmehr diejenige Kohle, die allein durch das Verkohlen der *Rinde* von Fichten oder ähnlichen harzreichen Holzarten in geschlossenen Retorten erhalten wird, verwendet. Hierdurch soll die Dauer der Zementierung von Panzerplatten u. dergl. wesentlich verkürzt werden.

Kl. 18c. Nr. 171838 vom 11/11. 1903. [14/6. 1906].

Carlo Lamargese, Rom, *Zementierverfahren für Eisen und Stahl mittels Kohle.* Der Zementierungsprozeſs, insbesondere für dünne Panzerplatten, wird nun wesentlich verbessert, wenn als Zuschlag zu der Zementierungskohle reine, gepulverte *Kieselsäure* und als Kohle die nach vorstehendem Pat. 171837 aus Fichtenrinde hergestellte Holzkohle verwendet wird.

Kl. 21b. Nr. 170540 vom 7/1. 1903. [3/5. 1906].

Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von elektrolytisch wirksamem, fein verteiltem Eisenmaterial für negative Polelektroden von Sammlern mit alkalischem Elektrolyten.* Als Elektrodenmaterial für Sammler mit alkal. Elektrolyten wird bereits durch Reduktion von Eisenoxyd mittels Wasserstoffs gewonnenes, fein verteiltes Eisen verwendet, dem durch längeres Hindurchleiten von Wasserstoff nach dem Erkalten die pyrophore Eigenschaft genommen ist. Dieses letztere läſst sich nun wesentlich abkürzen, wenn das pyrophore Eisen nach der unter Wasserstoffeinleiten erfolgten Abkühlung gleich in der Reduktionsretorte mit *Wasser* behandelt wird.

Kl. 21b. Nr. 170558 vom 12/11. 1904. [3/5. 1906].

Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen, Kalk b. Köln, *Metallischer Zusatz zur wirksamen Masse alkalischer Sammler.* Als leitender Zusatz werden an Stelle des bisher vorwiegend benutzten Graphits in feinkörniger oder schuppiger Form nunmehr feinste *Nickelschuppen*, welche durch sehr dünnen elektrolytischen Nd. auf einer metallischen Unterlage und darauffolgendes Eintauchen in eine das Unterlagsmetall lösende S. erhalten werden, verwendet.

Kl. 21b. Nr. 170644 vom 12/5. 1903. [1/5. 1906].

Robert Darling, Rye, New York, und **Louis Chronik**, New York, *Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden aus übereinander geschichteten gewellten Bleiplatten und deren Abstand sichernden Zwischenscheiben.* Bei Herst. solcher Sammlerelektroden werden bisher schon Platten u. Scheiben in der Mitte gelocht, um einen in den Lochkanal eingegossenen, als Stromleitung dienenden Bleizapfen aufzunehmen. Nach dem neuen Verf. werden nun die Zwischenplatten mit gröfseren Mittellöchern versehen, als die gewellten Elektrodenplatten, so dafs der in den Lochkanal eingegossene Bleizapfen Ringrippen erhält und dadurch eine durchaus feste Verb. der Platten u. Scheiben untereinander vermittelt.

Kl. 21b. Nr. 171090 vom 9/8. 1905. [16/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 149730 vom 31/7. 1902.)

Leo Löwenstein, Aachen, *Verfahren zur Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalles der positiven nach der negativen Polelektrode gemäfs Patent 149730 bei regenerierbaren Primärelementen oder Sammlern.* Gemäfs dem Hauptpat. wird die zu schützende Elektrode mit einem Netz umgeben, das aus dem die Lokalaktion hervorrufenden Metall besteht. Um das Verf. auch für regenerierbare Primärelemente oder Sammler verwendbar zu machen, wird nun die aus dem Metall der wirksamen Masse der positiven Polelektrode bestehende, flüssigkeitsdurchlässige Zwischenwand durch einen geeigneten Widerstand abwechselnd, je nachdem der Sammler geladen oder entladen wird, mit der negativen oder der positiven Polelektrode verbunden, wobei nur soviel Strom durch die Verb. zwischen dem Zwischennetz und der betreffenden Elektrode hindurchfliefsen kann, wie zur Ausfällung des betreffenden hindurchdiffundierenden Metalles eben nötig ist.

Kl. 21c. Nr. 170989 vom 19/2. 1905. [18/5. 1906].

Robert Hopfelt, Berlin, *Widerstandsmaterial, bestehend aus zerkleinertem Kohlenstoff.* Das neue Widerstandsmateril besteht aus einem Gemisch von kristallinischem Graphit und amorphem Kohlenstoff; bei Verwendung einer solchen M. wird der Kontakt zwischen ihr u. den metallenen Anschlufsstücken durch Ausdehnung der in dem amorphen Kohlenstoff eingeschlossenen Luft bei der Erwärmung dauernd aufrecht erhalten u. eine Verbrennung des amorphen Kohlenstoffs durch die bessere Leitfähigkeit des Graphits verhindert.

Kl. 21c. Nr. 171912 vom 3/9. 1905. [11/6. 1906].

Josef Hartig, Wien, *Schmelzsicherung.* Die neue Schmelzsicherung bezweckt, Betriebsstörungen, wie sie bei den bisherigen Schmelzsicherungen bei einem Kurzschlufs wegen des notwendigen Ersatzes der durchgeschmolzenen Sicherung eintreten, dadurch auf längere Zeit zu vermeiden, dafs mehrere nebeneinander angeordnete u. in einem Gehäuse vereinigte Schmelzsicherungen der Reihe nach selbsttätig eingeschaltet werden, so dafs erst nach wiederholt eingetretenen Kurzschlüssen ein Ersatz nötig ist.

Kl. 21c. Nr. 172164 vom 3/2. 1905. [12/6. 1906.]

Physikalisch-Technisches Laboratorium, G. m. b. H., Meiningen, *In luftleere oder mit indifferenten Gasen gefüllte Röhren eingeschlossener Drahtwiderstand aus Material mit hohem Temperaturkoeffizienten.* Um bei genannten Widerständen sowohl bei fallender als auch bei steigender Stromstärke annähernd dieselben Widerstandswerte zu erzielen, wird der Drahtwiderstand in der Röhre geradlinig ausgespannt u. durch Feder- oder Gewichtskraft in dieser Lage erhalten. Dabei werden die M. des Widerstandsdrahtes selbst sowie die mit dem Drahte in Verb. stehenden

Teile möglichst gering und die Wandung der umgebenden Röhre in solcher Entfernung von dem Drahte gehalten, daſs schädliche Wärmeaufspeicherung durch raschen Wärmeaustausch nach Möglichkeit vermieden wird.

Kl. 21e. Nr. 172221 vom 13/4. 1905. [19/6. 1906].

Felten & Guillaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Flüssigkeitswiderstand mit selbsttätiger Zirkulation der Flüssigkeit.* Bei diesem Flüssigkeitswiderstand mit erzwungener selbsttätiger Zirkulation der Fl. sind die mit den verschiebbaren Elektroden versehenen bezw. diese umschlieſsenden Isolierrohre im Inneren des Gefäſses selbst angebracht.

Kl. 21d. Nr. 171538 vom 24/3. 1905. [1/6. 1906].

Johannes Friedr. Peter Ringsdorff, Essen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Herstellung künstlicher, besonders für Dynamobürsten geeigneter Kohlen mit Metalleinlage.* Um ein Auseinanderplatzen von Kohle u. Metalleinlage während des bei der Herst. erforderlichen Glühprozesses zu vermeiden, erfolgt letzterer bisher unter dauernder Pressung, was sehr umständlich ist. Um dies zu vermeiden, werden die Metalleinlagen in Teer getränkt, bevor sie in das Kohlenmaterial eingebettet werden, worauf sie mit diesem in getrennten Arbeitsgängen gepreſst u. dann ohne Pressung geglüht werden. Ein Auseinanderplatzen soll dabei dadurch verhindert werden, daſs der verkokende Teer beim Glühprozeſs eine innige Verb. mit dem Metall, besonders wenn dieses aus gelochten Blechen oder Metallgeweben besteht, eingeht.

Kl. 21f. Nr. 170358 vom 14/4. 1905. [9/5. 1906].

Augustus Charles Hyde, Ealing, u. **Kenneth Raydon Swan**, London, *Verfahren zur Herstellung von Leitern aus oxydierbarem Metall zum Einschmelzen in elektrische Glühlampen oder dergl.* Zum Ersatz des teueren Platins als Leiter elektrischer Glühlampen dient ein mit diesem nur überzogenes unedles Metall; zur Herst. solcher Leiter werden dieselben (z. B. solche aus *Eisennickel*) nun in einer Wasserstoffatmosphäre in ein Bad von geschmolzenem edlem Metall oder Legierungen edler Metalle (*Platinsilberlegierung*) eingetaucht. Während sonst die Edelmetalle in geschmolzenem Zustande von unedlen Metallen abgestoſsen werden, findet in der *Wasserstoffatmosphäre* das umgekehrte statt; die Wrkg. der letzteren ist wie die des Lötwassers beim Verzinnen von Eisen.

Kl. 21f. Nr. 170404 vom 21/8. 1904. [16/5. 1906].

Jean Michel Canello, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische Glühlampen aus den Oxyden seltener Erden und Ruthenium oder Osmium.* Zur Herst. dieser neuen Glühfäden wird der in bekannter Weise mit Hilfe eines Baumwollfadens und Salzen seltener Erden hergestellte Faden aus *Oxyden seltener Erden* mit einer Schicht von metallischem *Osmium* oder *Ruthenium* überzogen. Dies geschieht dadurch, daſs ein Gemisch von Formaldehyd und einer flüchtigen Verb. der genannten Metalle über den erhitzten Faden geleitet wird. Nachdem wird der erhaltene Faden noch durch Erhitzen in Dämpfen von *Thoriumacetylaceton* mit *Thoriumoxyd* überzogen.

Kl. 21f. Nr. 170874 vom 19/4. 1905. [15/5. 1906].

W. C. Heraeus, Hanau a/M., *Einrichtung zum Schutz von Quarzglasgefäſsen.* Um Quarzglasgefäſse, welche mit bei gewöhnlicher Temperatur festen Metallen gefüllt sind (z. B. für Thermometer, Vakuumdampflampen), gegen Zertrümmerung beim Schmelzen u. Wiedererstarren des geschmolzenen Metalls zu schützen, werden die inneren Gefäſswände, soweit sie in mit dem Metall in Berührung kommen oder

stehen, mit einem „pufferartig“ wirkenden Überzug, insbesondere aus Kohle versehen. Das kann dadurch geschehen, daſs man durch das Glasgefäſs vor der Füllung mit Metall einen Strom von KW-stoffen (z. B. gewöhnliches Leuchtgas) leitet und gleichzeitig von auſsen die Gefäſswände an denjenigen Stellen, an denen der Kohleüberzug erzeugt werden soll, bis zum Erweichen des Glases erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 171309 vom 20/1. 1905. [2/6. 1906].

Oskar Frölich, Berlin, *Verfahren zur Herstellung kalt leitender, aus geschmolzenen Körpern bestehender elektrischer Glüh- oder Heizkörper.* Zur Herst. derartiger Glüh- oder Heizkörper werden geeignete natürliche **Mineralien**, welche aus Mischkristallen von Oxyden oder anderen Verbb. bestehen, und **kalt leiten**, benutzt und zu diesem Behufe entweder gepulvert mit Bindemitteln versehen u. gebrannt oder, event. unter Druck, geschmolzen, zum Zwecke, die schwierige u. kostspielige erste Schmelzung zu vermeiden und haltbare beim Erwärmen und Erkalten keine Risse bildende Glühkörper zu erzielen. Als kalt leitende Mineralien sollen namentlich benutzt werden: *Rotzinkers*, bestehend aus Zinkoxyd u. etwas Manganoxyden; *Franklinit*, bestehend aus Eisenoxyden, Manganoxyd und Zinkoxyd; *Zinnstein*, bestehend aus Zinnoxyd, Eisenoxyd und etwas Manganoxyd, Kieselsäure, Tantalsäure; dieselben sind bisher als kalt leitend nicht bekannt.

Kl. 21f. Nr. 172187 vom 5/5. 1905. [21/6. 1906].

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität aus der belgischen Anmeldung vom 7/5. 1904. anerkannt.)

Ernest Léon Frenot, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen.* Glühfäden werden bereits derart mit einem Überzug der seltenen Erden versehen, daſs die Fäden in einem geschlossenen Gefäſse mit den Dämpfen einer alkoh. Lsg. der Salze dieser Erden in Berührung gebracht werden, wobei letztere unter Verbrauch von Kohlenstoff der Glühfäden in Oxyde übergeführt werden, wodurch natürlich eine Schwächung des Glühfadens eintritt. Um dies zu vermeiden, werden der zu verdampfenden Salzlsg. oder der den Glühfaden bildenden M. kohlenstoffhaltige Körper, wie *Kandiszucker* oder *Kaliumbitartrat* beigemengt, welche nun den zur Umwandlung der Salze in Oxyde erforderlichen Kohlenstoff abgeben.

Kl. 21g. Nr. 171051 vom 21/9. 1904. [25/5. 1906].

Hugo Lieber, New-York, *Radiumpräparat.* Um mittels Radiums bei möglichst wenig Material eine gröſstmögliche Wirkung zu erzielen, wird das Radium in dünner Schicht auf einen indifferenten Träger (Celluloid) angebracht und mit einer dasselbe einschlieſsenden oder überdeckenden Schutzschicht aus Kollodium versehen.

Kl. 21h. Nr. 170304 vom 12/7. 1904. [30/4. 1906].

Paul Girod, Albertville, Savoyen, *Widerstandsmasse für elektrische Öfen.* Diese Widerstandsmasse besteht aus gepulvertem, gekörntem oder zusammenhängendem *Ferrosilicium* oder einer Mischung desselben mit Graphit.

Kl. 21h. Nr. 170561 vom 17/5. 1903. [7/6. 1906].

Christian Diesler, Koblenz, *Vorrichtung zur Überhitzung von Gasen oder Dämpfen mittels Elektrizität.* Bei diesen Vorrichtungen werden die Gase im Zickzackweg zwischen konzentrischen Zylinderwänden geleitet; um nun eine möglichst schnelle und starke Erhitzung der Ringwände und eine direkte Einw. des glühenden Kohlenkörpers auf den durchstreichenden Dampf oder dgl. zu erzielen, werden die Ringwände, anstatt aus Magnesit, Porzellan u. dgl., aus Eisen hergestellt und

der als Heizwiderstand dienende Kohlenkörper im Innern von einem durchbrochenen Rippenkörper aus Magnesit oder dgl. umgeben.

Kl. 21h. Nr. 172188 vom 31/5. 1903. [15/6. 1906].

Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin, *Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für chemische Zwecke.* Bei diesem Verbrennungsofen wird das zu erhitzende Rohr von kleinstückigem Heizwiderstandsmaterial (*Kohlengries*) umgeben, in welches behufs Änderung der vom elektrischen Strom zu durchfliefsenden Widerstandsstrecke mehrere Elektroden hineinragen; zwecks Regelung der Erhitzung werden noch herausnehmbare u. an jeder beliebigen Stelle in das Widerstandsmaterial einsteckbare, unter sich durch einen Hilfswiderstand (Leitungsschnur) verbundene Elektroden benutzt.

Bibliographie.

Lorentz, H. A., Lehrbuch der Physik zum Gebrauche bei akademischen Vorlesungen. Nach der 4. von H. A. LORENTZ u. L. H. SIERTSEMA bearbeiteten Auflage u. unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. SIEBERT. Band I. (Mathematische Einleitung; Bewegung und Kräfte — Eigenschaften von Flüssigkeiten u. Dämpfen.) Leipzig 1906. gr. 8. V u. 482 SS. mit 236 Figuren. Mark 8.

Marzahn, R., Materialienkunde für den Kautschuktechniker. Dresden 1906. gr. 8. VI und 416 SS. Leinenband. Mark 13,50.

Mie, J., Die neueren Forschungen über Ionen u. Elektronen. 2. Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. 40 SS. Mark 1,20.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von **L. Pfaundler**, unter Mitwirkung von O. LUMMER, J. M. PERNTER, A. NIPPOLDT u. a. (4 Bände.) Band I: Mechanik und Akustik von L. PFAUNDLER. Abteilung 2. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. XV—XVII und 545—801 mit 245 Figuren. Mark 3,50.
Band I, jetzt vollständig, 818 SS. mit 838 Fig. Mark 10,50.

Pellerin, G., Guide pratique de l'Expertchimiste en Denrées Alimentaires. Paris 1905. 8. av. 70 figures. cart. Mark 10.

Proumen, H., Les Rayons X; le Radium; les Rayons N. Paris 1905. pet. in-4. av. figures. Mark 1,50.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band 10. Heft 11 und 12: **Cohn, P.**, Die Verwendung der Chemikalien als Heilmittel. Stuttgart 1906. gr. 8. 92 SS. Mark 2,40.

Schryver, S. B., Chemistry of the Albumens. London 1906. 8. 200 pg. cloth. Mark 7,80.

Spencer, G. L., Handbook for Cane-Sugar Manufacturers and their Chemists. 4. edition, rewritten and enlarged. New-York 1905. 12. VI and 303 pg. with 52 figures. morocco. Mark 15.

Vanderstichele, G., La Brasserie de fermentation haute. Paris 1905. 8. 340 pg. av. planches et figures. Mark 5.

Zickler, K., Lehrbuch der allgemeinen Elektrotechnik. (2 Bände.) Band I. Wien 1906. gr. 8. VII und 442 SS. mit 338 Figuren. Mark 10.

Schluſs der Redaktion: den 23. Juli 1906.

Chem Lab

Nr. 7.
S. 581—652.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2.
15. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Blackman (Ph.), App. zur Best. von Mol.-Geww. 581.
Voege (W.), Vakuummeter 581.
Paschen (F.), Elektrometer 581.
Elster (J.) u. Geitel (H.), Quadrantelektrometer 582.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Sutherland (W.), Molekulare Konstitut. von wss. Lagg. 582.
Larguier des Bancels (J.), Einfluß der Nichtelektrolyte auf die gegenseitige Fällung der Kolloide von entgegengesetztem Vorzeichen 582.
Elster (J.) und Geitel (H.), Luftelektr. Beobachtungen bei totaler Sonnenfinsternis 583.
Gee (W. W.), Verwendung ausbalanzierter Elektroden 583.
Zedner (J.), Verhalten der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator 583.
Bäumler (Ch.), Trennung der Energieverluste in Voltametern 584.
Schott (G. A.), Elektronentheorie der Materie und Erklärung der feinen Spektrallinien und der Gravitation 584.
Pohl (R.), Widerstandsänderung an dünnen Metallschichten durch Influenz 584.
Millochau (G.), Messung der infraroten Strahlen des Sonnenspektrums 584.

Anorganische Chemie.

Hofmann (K. A.), Anorg. Chemie 585.
Cermak (P.), Gleichgewichtspunkt zwischen ozonbildender u. ozonzerstörender Wrkg. der Spitzenentladung in O_2 585.
Knox (J.), Ionenbildung des S u. der Komplexionen des Hg 585.
Gautier (A.), Einw. v. H_2S auf Oxyde von Metallen und Metalloiden. Anwendungen auf vulkan. Erscheinungen und Thermalwässer 586.
Besson u. Rosset, Phosphorchlornitrid 586.
Boulouch (R.), Nichtexistenz des P_2S_3 587.
Koenig (A.), Diamantproblem 587.
Kahn (H. M.), Löslichkeit von C in Calciumcarbid 588.

Abegg (R.) u. Shukow (I.), Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Metalle mit verschiedenwert. Ionen 588.
Wood (R. W.), Interferenzfarben von $KClO_3$-Kristallen u. Isolierung v. Wärmewellen 589.
Herbette (J.), Isomorphismus des $KClO_3$ u. KNO_3 589.
de Forcrand, Chloride und Sulfate des Rb und Cs 589.
Neuberg (C.) u. Neimann (E.), Gelatinöse anorgan. Erdalkalisalze 590.
Vesterberg (A.), Pseudomorphosenkristalle von $Fe(OH)_3$ und von wasserfreiem Fe_2O_3 nach $Fe_2(SO_4)_3$ 591.
Dadourian (H. M.), Radioaktivität v. Th 591.
Boltwood (B. B.), Radioaktivität von Th-Mineralien und -salzen 591.
Hahn (O.), α-Strahlen des Radiothoriums 591.
Bronson (H. L.), Umwandlungszeiten v. Radium A, B und C 591.
Boltwood (B. B.), Radioaktivität v. Radiumsalzen 592.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas 592.
Dubois (A.), Isomorphismus des HgJ_2 mit ZnJ_2 und CdJ_2 592.
Brückner (K.), Einw. von J auf Hg-Oxydul- u. -oxydsulfat 592.
Böttger (W.), Löslichkeit von Silberchlorid, -bromid und -rhodanid bei 100° 593.
Murmann (E.), Atomgewichtsbest. d. Cu 593.

Organische Chemie.

Hartley (W. N.), Unters. der Absorptionsspektren in Beziehung zur chem. Struktur farbloser und gefärbter Substanzen 594.
Drugman (J.), Oxydat. von KW-stoffen durch Ozon 594.
Szilárd (B.), Elektrolyt. Darst. der Alkoholate und Alkoholat-Carbonsäureester 594.
Bose (E.), Ein thermochem. Satz Thomsens 595.
Mauthner (J.), Drehungsvermögen einiger Cholesten- und Cholestankörper 595.
Alberti (L.) u. Smieciuszewski (B.), Darst. des Chlorhydrins, des Oxyds u. eines ungesätt. Alkohols aus dem n. diprim. Dekamethylenglykol 596.
Henry (L.), Synthet. Rkk. d. Pinakolins 596.
Bredig (G.) u. Lichty (D. M.), Kinetik in konz. H_2SO_4 (Zerfall der Oxalsäure) 596.
Warburg (O.), Spaltung des Leucinesters durch Pankreasferment 597.
Wahl (A.), Dioximinobernsteinsäureester 597.
Simon (L. J.) und Chavanne (G.), Einw. von Urethan und Harnstoff auf Glyoxylsäureester. Synthese von Allantoin 598.
Wallach (O.), Isaac (E.), Beschke (E.) u. Evans (E.), Einfachste Methen-KW-stoffe der verschied. Ringsysteme und deren Abwandlung in alicykl. Aldehyde 599.
Wallach (O.) und Köhler (H.), Einfachste Methen-KW-stoffe der verschied. Ringsysteme und deren Abwandlung in alicykl. Aldehyde 602.
Gattermann (L.), Synthesen aromat. Aldehyde 602.
Conduché (A.), Einw. von Oxyharnstoff auf Benzaldehyd; Benzalcarbamidoxim 606. — Einw. von W. auf Benzalcarbamidoxim 606.
Panzer (Th.), Cholekampfersäure 607.
Oliviero, Redukt. d. Zimtsäure zu Cinnamen durch Mucedineen 608.
Wallach (O.), Isomere Formen des Cyklodimethylhexylamins 608.
Pfeiffer (P.), Terpene 608.
Wallach (O.), Synthese von Menthenen 608. — Isomerisationsverlauf bei Oximen 608.
Lapworth (A.), Anlagerung von HCN an C-Verbb.: Cyandihydrocarvon 608.
Bruni (G.) u. Ferrari (L.), Additionsverbb. der aromat. KW-stoffe mit Polynitroderivaten 610.
Shrimpton (A. G.), Prodd. der Kondensat. von α-Naphtol und Benzophenonchlorid 610.
Berg (A.), Formel des Elaterins 610.
Lewin (L.), Miethe (A.) u. Stenger (E.), Wellenlängenbest. der photograph. Absorptionsbanden von Blutfarbstoffen 611.
Carré (P.), R. von Indazylderivv. aus o-Hydrazobenzoesäure 611.
Fosse (R.), Rkk. von Säureanhydriden. Reihe von SS. mit Pyrankern 611.
Haid (R.), Nitro- und Aminoderivv. des α-Naphtochinolins und die Oxydat. zu 7,8-Chinolindicarbonsäure 612.
Kutscher (Fr.), Spaltung des Oblitins durch Bakterien 613.
Levites (S.), Einfluß neutraler Salze auf die peptische Spaltung des Eiweißes 614.
Swirlowsky (Ed.), Einw. von verd. HCl auf Eiweißstoffe 614.
Inouye (K.), Nukleïnsäure aus Spermatozoen des Hamo 614.
Pépin (C.), Kadeöl 615.
Carette (H.), Rautenöl 615.

Physiologische Chemie.

Zellner (J.), Chemie des Fliegenpilzes 615.
Palladin (W.) und Kostytschew (S.), Anaerobe Atmung, Alkoholgärung u. Acetonbildung bei Samenpflanzen 616.
Montemartini (L.), Bindung von atmosphärischem N während der Zers. der von den Bäumen gefallenen Blätter 616.
Šatava (J.), Hopfen 616.
Morgen (A.), Beger (C.) und Fingerling (G.), Wrkg. der Nährstoffe auf die Milchproduktion 617.
Beger (C.), Einfluß verschiedenart. Nahrungsfette auf die Milchproduktion 617.
Fingerling (G.), Einfluß fettreicher und -armer Kraftfuttermittel auf die Milchsekretion 617.
Gonnermann (M.), Spaltungsvermögen von Leberhistozym und einiger Enzyme auf Glucoside und Alkaloide 617.
Alilaire (E.), Zus. eines Essigferments 618.
Morgenroth (J.), Schlangengifte und ihre Antitoxine 618.
Oppenheimer (C.), Darmgärung 619.

Nicloux (M.), Ausscheidung des Chlf. durch den Harn 619.
Wohlgemuth (J.), Chemie der Phosphorleber 619.
Willanen (K.), Entstehung des Rhodans im Organismus 619.
Ratner, Physiol. Wrkg. des Tabakrauches auf den Organismus 619.
Blumenthal (F.), Biochem. Unterss. über Vergiftung und Entgiftung bei der Lysolvergiftung 620.
de Dominicis (A.), Verbleiben und Elimination von HCN 620.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Takahashi (T.), Varietät von Mycoderma als Ursache einer Saké-Krankheit 621.
Levy (L.), Ursprung der Hefen 621.
Hutchinson (H. B.), Kristallbildung in Kulturen denitrifizierender Bakterien 621.
Regensburger (P.), Obergärige Bierhefe 621.
Fuhrmann (F.), Bakterien des Flaschenbieres. Pseudomonas cerevisiae 621.
Claussen (N. H.), V. der Bierpediokokken 622.
Raciborski (M.), Chemomorphosen d. Aspergillus niger 622.
Rothenbach (F.), Fortzüchtung von Reinzucht-Essigbakterien und ihre Übertragung in den Betrieb 622.
Söhngen (N. L.), Bakterien, welche CH_4 als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle verwenden 622.
Lloyd (T. H.), Bakteriolog. Prüfung von Desinfektionsmitteln 622.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bohlmann (R.), Milchversorgung von Dortmund 623.
Schtscherbakow (M.), Altern d. Weines 623.
Micko (K.), Hydrolysed. Fleischextraktes 625.
de Salas (G.), Kaffeeglasierung 625.

Analytische Chemie.

Collins (S. H.), App. zur Best. von CO_2 in Carbonaten 625.
Kleine (A.), App. zur Arsenbest. 626.
v. Konek (Fr.), Elektr. Elementaranalyse 626.
Noyes (A. A.), Qualitat. Analyse der Wolframgruppe 627.
Reinhardt (C.), Best. des S in Eisen 628.
Mathieu (L.), Best. der schwefligen S. 629.
Grafe (E.), Ammoniakbest. in tierischen Geweben 629.
Goode (J. A.) u. Perkin (F. M.), Gutzeitsche Probe auf As 630.
Tarugi (N.) u. Bigazzi (A.), Nachweis minimaler Mengen As in organ. Substanzen 630.
Dujardin (P. F.), Metallograph. Technik 630.
Price (T. S.) u. Judge (G. H. B.), Elektrolyt. Fällung von Zn mit rotierenden Elektroden 630.
Orlow (N.), Rk. des H_2O_2 auf Osmium. Wrkg. des AgJ auf $PdCl_2$ 630.
Kardachew, Halphensche Rk. 631.
v. Konek (F.), Elementaranalyt. Aschebest. 631.
Stanĕk (V.), Best. von Cholin und Betain in pflanzl. Stoffen; Lecithine 631.
Carobbio (A.), Nachweis von Spuren von Resorcin 632.
Konto (K.), Rk. auf Indol 633.
Maccagno (L.) u. Mizzi, Fettbest. in der Milch 633.
Trillat (A.) u. Sauton, Best. des Kaseïns im Käse 633.
Arlow (S. S.), Butteranalyse 634.
Billon (Ch.), Glycerinbest. im Wein 634.
Willen (L.), Best. von Glucose im Urin in Ggw. von Hg 634.
Reichard (C.), Rkk. des Cocains 634. — Glucosidrkk. (Arbutin) 634.
Becker (H.), Analysen mit gewachsener Tonerde und Hautpulver 635.
Kopecki (F.), Gerbstoffbest. mit chromiert. Hautpulver 635.
Utz (F.), Unters. von Terpentinöl 636.
Hesse (W.) u. Niedner, Rest. v. Bakterien in Fll. 636.

Technische Chemie.

Hofer, Selbstreinigung im W. 637.
Schreib (H.), Flufswasserreinigung 637.
Wüst (F.) und Ott (G.), Gieſserei- u. Hochofenkoks 638.
Truchot (P.), Hydrometallurgie Cu-haltiger Pyrite 638.
Cirkel (F.), Herst. von Roheisen im elektr. Ofen 639.
Ruhfus (A.), Vorgänge beim Stahlschmelzen 639.
Fournel (P.), Best. der Umwandlungspunkte einiger Stahle mittels des elektr. Widerstandes 639.
Poech (K.), Stahlsorten und Vorgänge beim Härten 640.
Oxnam (T. H.), Cyanidverf. für Silbergolderze 640.
Justin-Mueller (E.), Wrkg. der Fettkörper während der B. der Azofarbstoffe auf der Faser 640.
Zimmermann (A.), Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii 640.
Price (T. M.), Herst. von Emulsionen aus rohem Petroleum 640.
Raupp (H.), Se in der Gastechnik 641.
Dennstedt (M.), Verhütung der Explosion von Petroleumlampen 641.
Haenlein (F. H.), Ledertrocknung 641.
Grimaldi (S.), Gutachten über Leder 641.

Patente.

Mathesius (W.), Zerkleinerung v. Thomasschlacke durch gespannt. Wasserdampf 642*.
Talbot (B.) u. Gredt (P.), Erblasen von Stahl u. Flufseisen in der Birne 642*. 643*.
Cassella (L.) & Co., Darst. beizenfärbender Monoazofarbstoffe 643*.
Kalle & Co., Darst. von Monoazofarbstoffen 643*.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron,

Darst. eines Monoazofarbstoffes für Wolle 643*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Monoazofarbstoffen für Wolle 643*. — Darst. von Azofarbstoffen 644*.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Darst. eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs 644*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. eines blauen Säurefarbstoffs der Triphenylmethanreihe 645*.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe 645*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. eines blaugrünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe 645*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Farbstoffen der Anthracenreihe 646*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Oxyanthrachinonsulfosäuren 646*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 647*.

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Darst. von grün bis blau färbenden Farbstoffen der Gallocyaninreihe 647*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. gelber Schwefelfarbstoffe 648*.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. rötlicher bis violettrötlicher Schwefelfarbstoffe 648*.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Darst. brauner Schwefelfarbstoffe 649*.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Darst. von blauen Schwefelfarbstoffen 649*.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe 650*.

Union lead & oil company, Vorrichtung zur Darst. von Bleiweifs 650*.

Alberti (R.), Darst. von im Sonnenlicht weifsbleibenden Lithoponen 651*.

Bibliographie 651.

Namenregister.

Abegg, R. 588.
Aktienges. für Anilinfabrikation 645. 648.
Alberti, L. 596.
Alberti, R. 651.
Alilaire, E. 618.
Arlow, S. S. 634.
Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik 646.
Bäumler, Ch. 584.
Becker, H. 635.
Beger, C. 617.
Berg, A. 610.
Beschke, E. 601.
Besson 586.
Bigazzi, A. 630.
Billon, Ch. 634.
Blackman, Ph. 581.
Blumenthal, F. 620.
Böttger, W. 593.
Bohlmann, R. 623.
Boltwood, B. B. 591. 592.
Bose, E. 595.
Boulouch, R. 587.
Bredig, G. 596.
Bronson, H. L. 591.
Brückner, K. 592.
Bruni, G. 610.
Carette, H. 615.
Carobbio, A. 632.
Carré, P. 611.
Cassella, L. & Co. 643.
Cermak, P. 585.
Chavanne, G. 598.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 643. 644. 649.
Cirkel, F. 639.
Claussen, N. H. 622.
Collins, S. H. 625.
Conduché, A. 606.
Dadourian, H. M. 591.
Dennstedt, M. 641.
de Dominicis, A. 620.
Drugman, J. 594.
Dubois, A. 592.
Dujardin, P. F. 630.
Elster, J. 582. 583.
Evans, E. 602.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 643—647.
Farbw. vorm. L. Durand, Huquenin & Co. 647.
Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning 645. 648. 650.
Ferrari, L. 610.
Fingerling, G. 617.
de Forcrand 589.
Fosse, R. 611.
Fournel, P. 639.
Fuhrmann, F. 621.
Gattermann, L. 602.
Gautier, A. 586.
Gee, W. W. 583.
Geitel, H. 582. 583.
Ges. für chem. Industrie in Basel 649.
Gonnermann, M. 617.
Goode, J. A. 630.
Grafe, E. 629.
Gredt, P. 642. 643.
Grimaldi, S. 641.
Haenlein, F. H. 641.
Hahn, O. 591.
Haid, R. 612.
Hartley, W. N. 594.
Henry, L. 596.
Herbette, J. 589.
Hesse, W. 636.
Hofer 637.
Hofmann, K. A. 585.
Hutchinson, H. B. 621.
Inouye, K. 614.
Isaac, E. 600.
Jorissen, W. P. 592.
Judge, G. H. B. 630.
Justin-Mueller, E. 640.
Kahn, H. M. 588.
Kalle & Co. 643.
Kardachew 631.
Kleine, A. 626.
Knox, J. 585.
Köhler, H. 602.
Koenig, A. 587.
v. Konek, F. 626. 631.
Konto, K. 633.
Kopecki, F. 635.
Kostytschew, S. 616.
Kutscher, F. 613.
Larguier des Bancels, J. 582.
Lapworth, A. 608.
Levites, S. 614.
Levy, L. 621.
Lewin, L. 611.
Lichty, D. M. 596.
Lloyd, T. H. 622.
Maccagno, L. 633.
Mathesius, W. 642.
Mathieu, L. 629.
Mauthner, J. 595.
Micko, K. 625.
Miethe, A. 611.
Millochau, G. 584.
Mizzi 633.
Montemartini, L. 616.
Morgen, A. 617.
Morgenroth, J. 618.
Murmann, E. 593.
Neimann, E. 590.
Neuberg, C. 590.
Nicloux, M. 619.
Niedner 636.
Noyes, A. A. 627.
Oliviero 608.
Oppenheimer, C. 619.
Orlow, N. 630.
Ott, G. 638.
Oxnam, T. H. 640.
Palladin, W. 616.
Panzer, Th. 607.
Paschen, F. 581.
Pépin, C. 615.
Perkin, F. M. 630.
Pfeiffer, P. 608.
Poech, K. 640.
Pohl, R. 584.
Price, T. M. 640.
Price, T. S. 630.
Raciborski, M. 622.
Ratner 619.
Raupp, H. 641.
Regensburger, P. 621.
Reichard, C. 634.
Reinhardt, C. 628.
Ringer, W. E. 592.
Rosset 586.
Rothenbach, F. 622.
Ruhfus, A. 639.
de Salas, G. 625.
Šatava, J. 616.
Sauton 633.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. **Nr. 7.** **15. August.**

AUG 29 1906
CAMBRIDGE

Apparate.

Philip Blackman, *Verbesserter Apparat zur Bestimmung von Molekulargewichten.* Zwei Lsgg. verschiedener Stoffe, deren Dampf im Gleichgewicht ist, sind isotonisch. Enthalten sie beide dieselbe Gewichtsmenge der beiden Stoffe, so verhalten sich deren Molekulargewichte umgekehrt wie die Volumina der beiden Lsgg. Die auf diesem Prinzip beruhenden Molekulargewichtsbestimmungsmethode des Vfs. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 304; C. **1905**. II. 1766) besafs noch einen Übelstand. Sie war nämlich nur brauchbar, wenn die Lsgg. gleichmäfsig siedeten. Der jetzt konstruierte Apparat ist von dieser Fehlerquelle frei. Zwei graduierte Röhren nehmen gleiche Gewichtsmengen der beiden Stoffe auf, deren Molekulargewichte zu vergleichen sind. Beide sind mit dreifach durchbohrten Stopfen versehen. Je eine der Bohrungen trägt Trichterröhren zum Einfüllen des Lösungsmittels, die zweite ein ⌐⌙⌐-förmiges Verbindungsrohr, die dritte erlaubt die Verb. mit einer dritten, nicht graduierten Röhre, die evakuiert werden kann. Vor Einfüllung des Lösungsmittels wird evakuiert. Dann werden die Hähne der Trichterröhren geöffnet und das Lösungsmittel tropfenweise hinzugefügt, u. zwar so lange, bis ein in dem Verbindungsrohr sich befindender Faden einer indifferenten Fl. sich nicht bewegt, bis also gleicher Dampfdruck in den beiden graduierten Röhren vorhanden ist. Dann verhalten sich die Volumina in den beiden Röhren umgekehrt wie die Mol.-Geww. der gelösten Stoffe. Die Methode wurde an einer grofsen Anzahl organischer Stoffe, die in Äther gelöst wurden, als hinreichend genau geprüft. Als Indikatorlsg. in dem Verbindungsrohr diente konz. H_2SO_4. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 175—77. [22/6.*].) SACKUR.

W. Voege, *Ein neues Vakuummeter.* In der Mitte eines von einem Wechselstrom durchflossenen Hitzdrahtes ist die Lötstelle eines Eisen-Konstantanelementes aufgekittet. Der Ausschlag steigt, wenn man den App. in ein Vakuum bringt. Hat der Heizstrom einen konstanten Wert, so ist der App. ein empfindliches Vakuummeter. Zwischen 0,1 und 0,01 mm (mit einem MAC LEOD gemessen) fällt der Ausschlag des Voltmeters stark mit steigendem Druck. Jede Spur Feuchtigkeit schadet. Jeder App. mufs geeicht werden. Der App. ist überall leicht anzubringen und erlaubt schnelle und kontinuierliche Messungen. Zu beziehen von F. EHRENBERG, Hamburg, Herrlichkeit 49. (Physikalische Ztschr. **7**. 498—500. 15/7. [15/5.] Hamburg. Physik. Staatslab.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Paschen, *Ein kleines empfindliches Elektrometer.* Vf. will ein handliches, empfindliches Instrument konstruieren, das die elektrischen Kräfte gut ausnutzt. Er verkleinert die Dimensionen und erhöht die Feinheit der Suspension. Innerer Durchmesser der Cylinderquadranten aus Cu 9 mm, Höhe 3 cm, Dicke des darin schwingenden Cu-Plättchens ca. 0,01 mm, Aufhängung ein WOLLASTONscher Faden von ca. 6 μ Dichte, Gewicht des Spiegels 5 mg, Schwingungsdauer 15 Sek., Iso-

lation Bernstein, die Justierung so, dafs die Ausschläge nach beiden Seiten gleich sind, erfolgt rasch durch Regulieren der Fufsschrauben u. des Torsionskopfes. Die Empfindlichkeit und Proportionalität sind gut. (Physikalische Ztschr. **7**. 492—93. 15/7. [15/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Elster und **H. Geitel**, *Ein transportables Quadrantelektrometer mit photographischer Registrierung.* Interessenten seien auf das hübsch und relativ einfach konstruierte Instrument, das namentlich zur Registrierung der Luftelektrizität dient, aufmerksam gemacht. (Physikalische Ztschr. **7**. 493—96. 15/7. [Juni.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

William Sutherland, *Die molekulare Konstitution von wässerigen Lösungen.* In einer früheren Mitteilung (Philos. Mag. [6] **1**. [1900]) war gezeigt worden, dafs *Wasser* als eine Mischung von Molekeln $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_2$ anzusehen ist; *Eis* besteht aus den Molekeln $(H_2O)_3$, W. bei der kritischen Temperatur nur aus $(H_2O)_1$; bei 15° ist die Zus. $^1/_3(H_2O)_3$ und $^2/_3(H_2O)_2$. Der Zusatz von Elektrolyten bewirkt eine Veränderung dieses Verhältnisses, und dieser Umstand mufs bei jeder Theorie der Lagg. berücksichtigt werden. Die positiven Ionen spalten $(H_2O)_3$ in $(H_2O)_2$, die negativen umgekehrt associieren $(H_2O)_2$ zu $(H_2O)_3$. Ist die Anzahl der von einem Gewichtsäquivalent der Ionen umgewandelten Wassermolekeln $= \tau$, so ist für positive Ionen $\frac{\tau}{(\lambda \cdot K \cdot B^{2/3})^{1/3}} =$ Konst., wenn λ die Ionenbeweglichkeit, K ihre Dielektrizitätskonstante und B das Atomvolumen bedeutet; für negative Ionen ist entsprechend $\frac{\tau}{(\lambda \cdot K \cdot B^{2/3})^{1/3}} =$ Konst. Mit Hilfe dieser Formeln kann die Dichteänderung von Lagg. berechnet werden.

Die grofse Beweglichkeit der $H^{\cdot}$- u. OH'-Ionen ist nur eine scheinbare; beiden kommt nämlich das Vermögen zu, H_2O in $H^{\cdot}$ u. entsprechend OH' zu dissociieren, und zwar spaltet jedes $H^{\cdot}$-Ion bei gewöhnlicher Temperatur 1,92 H_2O-Molekeln und jedes OH'-Ion 0,86 Molekeln.

Auch die Verminderung der spezifischen Wärme bei der Auflösung von Elektrolyten in W. ist bedingt durch die Umwandlung von $(H_2O)_3$ in $(H_2O)_2$; da die letzteren bei höherer Temperatur beständig sind, so ist der Einfluſs der positiven und negativen Ionen nicht symmetrisch wie bei der Änderung der D. Es gelang wiederum, die aus der Theorie abgeleitete Formel an der vorliegenden Erfahrung zu prüfen. Ähnliches gilt auch von der Veränderung der Oberflächenspannung bei der Auflösung von Elektrolyten, doch sind die hier auftretenden Beziehungen komplizierter Natur, weil die Löslichkeit der Elektrolyten in der Oberflächenschicht nicht bekannt ist. (Philos. Mag. [6] **12**. 1—20. Juli. [April.] Melbourne.) SACKUR.

J. Larguier des Bancels, *Einfluſs der Nichtelektrolyte auf die gegenseitige Fällung der Kolloide von entgegengesetztem elektrischem Vorzeichen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1647; C. **1905**. II. 195.) Das Gemisch zweier entgegengesetzt geladener Kolloide bewirkt in Ggw. von Nichtelektrolyten im allgemeinen eine Ausfällung; diese ist bei einem entsprechenden Verhältnis der Bestandteile eine totale. Gewisse Nichtelektrolyte fördern, andere hemmen diese gegenseitige Ausfällung. Die in dem Gemisch entgegengesetzt geladener Kolloide resultierende Fällung in einem wss. Medium kann durch Zusatz eines geeigneten Nichtelektrolyten dissociiert werden; auch die hemmenden Nichtelektrolyte sind befähigt, die

entstehende Fällung zu dissociieren. Die dissociierende Wrkg. entspricht annähernd der hemmenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 174—76. [16/7.*].) RONA.

J. Elster und **H. Geitel**, *Luftelektrische Beobachtungen auf Mallorca während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.* (Cf. EBERT, Physikalische Ztschr. **6**. 641; C. **1905**. II. 1404.) Nach Ablauf der Totalität ist schon öfters und auch diesmal zunächst eine Schwächung, dann eine Zunahme des Erdfeldes beobachtet. Die Zerstreuung für beide Elektrizitäten sank bei der Totalität rapid; ferner scheint die Totalität eine geringe Verminderung der Ionenzahl bewirkt zu haben, vor allem aber eine solche der Ionenbeweglichkeit, durch Anlagerung von Wasserdampf infolge des Sinkens der Temperatur. Spezifische photoelektrische Wrkgg. sind nicht beobachtet worden und waren auch kaum zu erwarten. (Physikalische Ztschr. **7**. 496—98. 15/7. [Juni.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. W. Gee, *Die Verwendung ausbalancierter Elektroden.* Um das Wässern und Trocknen der Gewichtsvoltameter zu umgehen, arbeitet Vf. mit Elektroden, die an der Wagschale in der Lsg. hängen und vor und nach dem Stromdurchgang gewogen werden, wobei man für den Auftrieb korrigieren muſs. Die so gefundene Ampèrezahl stimmt mit den Angaben von Ampèremetern oder gewöhnlicher Gewichtsvoltameter gut überein. Vf. verwendet Cu, Zn u. Ag. Auch kann man mit zwei ausbalancierten Elektroden zugleich arbeiten. So findet Vf., daſs aus Kupferkaliumcyanidlsg. doppelt soviel Cu abgeschieden wird wie aus $CuSO_4$-Lsg. Bei der Elektrolyse von $HgNO_3$-Lsgg. ist die Hg-Ausbeute nicht quantitativ, wohl aber in Lsgg., die $HgCl_2$ u. KCN enthalten. Die Methode der hängenden Elektroden ist bis auf etwa $^1/_2$% zuverlässig. Eine NICHOLSONsche Senkwage oder eine JOLLYsche Federwage läſst sich leicht als Kathode und Wage zugleich verwenden. Bei der Anwendung eines geeigneten Nebenschlusses läſst sich die Federwage mit Skala als Laboratoriumscoulombzähler zu kontinuierlicher Ablesung benutzen. Die D. des niedergeschlagenen Cu ergibt sich mit der Federwage zu 8,97. Vf. gibt noch einige elektrochemische Vorlesungsverss. an. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 69—79. Juli.) W. A. ROTH-Greifswald.

Julian Zedner, *Über das chemische und physikalische Verhalten der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator.* Vf. hat früher nachgewiesen (Z. f. Elektrochemie **11**. 809; C. **1906**. I. 17), daſs die positive Platte des JUNGNER-EDISONschen Akkumulators als wirksame Substanz ein Oxyd, bezw. Oxydhydrat des dreiwertigen Ni enthält. Es war jedoch nicht möglich gewesen, den Wassergehalt festzustellen; dies gelang nunmehr nach dem Prinzip, den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Wassergehalt zu ermitteln. Bringt man den zu untersuchenden Stoff in einen Exsikkator mit verschieden konz. Schwefelsäure, so wird eine Wasserabgabe an die H_2SO_4 erst eintreten, wenn diese einen kleineren Dampfdruck besitzt als das Hydrat. Es ergab sich, daſs oberhalb eines Wasserdampfdruckes von 3 mm das Hydrat $Ni_2O_3 \cdot 6H_2O$, unterhalb das Hydrat $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$ beständig ist. Würden die beiden im Akkumulator auftretenden Oxydationsstufen des Ni (Ni_2O_3 und NiO) wasserfrei sein, so dürfte die Konzentration des Elektrolyten, KOH, keinen Einfluſs auf die elektromotorische Kraft von Ni-Elektroden ausüben. Tatsächlich nimmt ihr Potential, gegen Wasserstoff in derselben Lsg. gemessen, mit wachsender Laugenkonzentration ab; daraus folgt, daſs bei der Entladung der Elektrode W. entzogen wird. Sorgfältige Verss. führten zu der Gleichung $E = 1{,}323 - 0{,}1\ v$ (E = Elektromotorische Kraft der Kette Ni-Superoxyd $|KOH|H_2$, v = molekulare Konzentration der KOH), woraus sich berechnen läſst, daſs die Entladung vom Hydrat $Ni(OH)_3$ zu dem Hydroxydul $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ führt. Der Temperaturkoeffizient von E ist negativ; er beträgt —0,0007 Volt für 1°. Mit seiner Hilfe und der aus den

Messungen von THOMSEN berechneten Wärmetönung berechnet sich E für 25%ig. KOH bei 10° zu 1,308 Volt; der Vers. zeigte übereinstimmend 1,305 Volt.

Bei der Entladung zeigen sich deutlich zwei Stufen; die erste stellt die oben beschriebene Reduktion des $Ni(OH)_3$ dar. Der allmähliche Spannungsabfall läßt sich durch in der Elektrode auftretende Konzentrationsvermehrung und durch den wachsenden inneren Widerstand erklären, die zweite Stufe wird durch die Entladung des von der aktiven M. beim Laden okkludierten Sauerstoffes hervorgerufen. Diese zweite Stufe tritt bei der Ladungskurve nicht auf. Die Erholung der Elektrode beruht auf der Nachdiffusion von W. zur Elektrode. (Z. f. Elektrochemie **12**. 463—73. 6/7. [18/6.]. Göttingen, Inst. für physik. Chem.) SACKUR.

Chr. Bäumler, *Über die Trennung der Energieverluste in Voltametern.* M. WIEN hat eine Methode angegeben, die Polarisation eines Voltameters mittels Wechselstrom zu bestimmen. (Ann. der Physik [3] **58**. 37. 96.) Es ergab sich, daß im Voltameter ein erhöhter Energieverbrauch stattfindet, der sowohl durch eine Vermehrung des Widerstandes, wie durch sog. „freiwillige Depolarisation" erklärt werden kann. Die letzte Erklärung ist allgemein angenommen worden, ohne daß eine experimentelle Entscheidung herbeigeführt werden konnte. Der Vf. entwirft eine Schaltung, die diese Entscheidung ermöglichen sollte. Sie ist durch eine Skizze erläutert und muß im Original nachgelesen werden. Der Vf. konnte keine Vers. ausführen, weil ihm Gelegenheit u. Mittel hierzu fehlen. (Z. f. Elektrochemie **12**. 481—84. 13/7. [21/6.] München.) SACKUR.

G. A. Schott, *Über die Elektronentheorie der Materie und die Erklärung der feinen Spektrallinien und der Gravitation.* Auf Grund theoretischer Betrachtungen, die im Ref. nicht wiederzugeben sind, kommt der Vf. zu folgenden Schlüssen: Nimmt man an, daß das Atom aus Elektronen zusammengesetzt ist, und diese Elektronen die Ursache der Spektrallinien sind, so muß man den Elektronen ein gewisses Expansionsbestreben zuschreiben. Das Energiegesetz fordert dann, daß diese Expansion durch einen inneren Zug gebremst wird, der im einfachsten Fall als hydrostatischer Druck aufzufassen ist. Will man die Annahme einer Fernwrkg. vermeiden, so ist diese Zugkraft die Wrkg. des Ä. auf das Elektron. Ist der Druck, den der Ä. auf die Oberfläche des Elektrons ausübt, kleiner als das Ausdehnungsbestreben, so dehnt sich das Elektron aus und verhält sich demnach wie eine Quelle in einer Fl. Daher üben Elektronen eine Gravitation aufeinander aus, ebenso wie Quellen in einer Fl. (Philos. Mag. [6] **12**. 21—29. Juli.) SACKUR.

Robert Pohl, *Widerstandsänderung an dünnen Metallschichten durch Influens.* Bemerkung zu der Arbeit von BOSE (S. 395). Vf. kann BOSES Resultat nicht bestätigen. Vf. findet zwar im ccm Pt ca. 5×10^{20} Elektronen, während sich aus BOSES Zahlen $4{,}3 \times 10^{20}$ ergeben, aber der Sinn des Ausschlags ist von der Richtung des Brückenstroms unabhängig. Die Widerstandsänderung rührt von Isolationsstörungen her. Bei Wechselstrom zeigt sich keine Widerstandsänderung; bei sehr guter Isolation und Arbeiten mit Gleichstrom erhält man kaum merkliche Ausschläge, die man fast auf Rechnung der Leitfähigkeit des Glases setzen kann. (Physikalische Ztschr. **7**. 500—2. 15/7. [16/6.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Millochau, *Über eine vorläufige Messung der infraroten Strahlen des Sonnenspektrums.* Vf. hat nach der von ihm angegebenen Methode (S. 397) die infraroten Teile des Sonnenspektrums photographiert und seine Messungen tabellarisch zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 108—10. [9/7.*].) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, *Anorganische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im I. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 266—68. 20/6. 289—91. 5/7. München.) HAHN.

P. Cermak, *Über den Gleichgewichtspunkt zwischen der ozonbildenden und ozonzerstörenden Wirkung der Spitzenentladung in Sauerstoff.* Der Gleichgewichtspunkt hängt von der Ladungsart der Spitze, der Reinheit des Gases, der Temperatur, der Stromstärke, dem Druck, der Art und Form der Spitze ab. Vf. untersucht diese Einflüsse. Ist die Spitze negativer Pol, so existiert beim Gleichgewicht weit mehr O_3, als wenn die Spitze positiv ist. Die Herkunft u. Reinheit des O_2 scheint auf das Gleichgewicht keinen grofsen Einfluſs zu haben. Mit zunehmender Stromstärke nimmt das Ozon ab, mit fallender Temperatur zu. Bei niedrigem Druck liegt der Gleichgewichtspunkt bei geringerem O_3-Gehalt. Draht aus Au ist ebenso verwendbar wie Pt-Draht. Der Spitzenabstand hat wenig Einfluſs, wohl aber die Dicke. Die ozonzerstörende Wrkg. steigt mit steigender Temperatur und Stromstärke, also wenn der O_3-Gehalt sinkt, beträchtlich an, während die bildende Wrkg. fast konstant bleibt. (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 268—76. 15/7. [29/6.*].)
W. A. ROTH-Greifswald.

Joseph Knox, *Zur Kenntnis der Ionenbildung des Schwefels und der Komplexionen des Quecksilbers.* HgS löst sich in Na_2S-Lsgg. unter B. eines komplexen Anions nach dem Schema $mHgS + nS'' \rightleftharpoons (HgS)_m(S'')_n$. Diese Rk. kann Aufschluſs über die S''-Ionenkonzentration einer Sulfidlsg. geben. Da die Hydrolyse von Na_2S-Lsgg. mit der Verdünnung zunimmt, muſs die Konzentration der S''-Ionen und daher auch die Löslichkeit des HgS mit der Verdünnung abnehmen. Schwarzes HgS ist unbeständiger und daher löslicher als Zinnober. Das Verhältnis der Löslichkeiten nimmt, wie der Vers. zeigte, mit fallender Konzentration des Na_2S zu, u. zwar von 1,09 in 1,52-n. Na_2S-Lsg. zu 1,32 in 0,10-n. Lsg.; die an schwarzem Sulfid gesättigten Lsgg. sind an rotem übersättigt, und der Grad der Übersättigung hängt offenbar von der Konzentration der Lsg. ab. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Zinnober ab. Zusatz von NaOH erhöht sie, weil hierdurch die Hydrolyse des Na_2S zurückgedrängt wird. Nach der elektrometrischen Methode von BODLÄNDER (Z. f. physik. Ch. **39**. 597; C. **1902**. I. 556) wurden die Konstanten m und n ermittelt, und zwar sind sie beide = 1 zu setzen, so daſs dem komplexen Anion die Formel HgS_2'' zukommt. Die Messung der EMK. von Hg in einer Komplexlsg. lieferte die Konzentration der freien Hg''-Ionen, die Löslichkeit des HgS die Konzentration des Ions HgS_2''. In von HgS gesättigten Lsgg. muſs das Prod. $[Hg''] \cdot [HgS_2'']$ konstant sein. Der Theorie entsprechend wurde es bei 25° im Mittel zu $4 \cdot 10^{-53}$ gefunden. Kennt man die Hydrolysenkonstante des Na_2S, so kann man nunmehr das Löslichkeitsprodukt des HgS und die Bildungskonstante des HgS_2'' aus Hg'' und 2S'' berechnen. Mit Hilfe des von KÜSTER (Z. f. anorg. Ch. **43**. 53; C. **1905**. I. 497) bestimmten Wertes wurde jedoch keine befriedigende Konstanz erzielt. Durch Probieren wurde ein geeigneterer Wert gefunden, der andeutet, daſs die Hydrolyse von Na_2S gröſser ist, als sie von KÜSTER angenommen wurde. Es ergab sich auch, daſs die von KÜSTER benutzte Methode — Messung der OH'-Ionen durch Spaltung von Diacetonalkohol — unzuverlässig ist. Mit Hilfe dieser neuen Hydrolysenkonstante kann nunmehr nach einer Methode, die im Referat nicht kurz wiederzugeben ist, der Gehalt von S''-, HS'-, H'- und OH''-Ionen in jeder wss. Sulfidlsg. berechnet werden, was besonders für die analytische Anwendung der H_2S-Fällung wichtig ist. Folgende Tabelle gibt die für die Analyse wichtigsten Ionenkonzentrationen an:

Lösung	S″	HS′	H_2S	H·	OH′
1 mol. Na_2S	0,09	0,91	$1{,}3\cdot10^{-7}$	$1{,}3\cdot10^{-14}$	0,91
1 mol. NaHS	$3{,}6\cdot10^{-5}$	1	$3{,}6\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-11}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$
1 mol. $(NH_4)_2S$	$3\cdot10^{-6}$	1	$5\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-10}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$
1 mol. NH_4HS	$1{,}6\cdot10^{-7}$	0,93	0,07	$0{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}7\cdot10^{-6}$
Gesättigt an H_2S . . .	$1{,}2\cdot10^{-15}$	$0{,}95\cdot10^{-4}$	0,1	$0{,}95\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-10}$
1 n. $C_2H_4O_2$ + an H_2S .	$0{,}6\cdot10^{-16}$	$2\cdot10^{-6}$	0,1	$4\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-13}$
1 n. HCl + an H_2S . .	$1{,}1\cdot10^{-23}$	$0{,}91\cdot10^{-8}$	0,1	1	$1{,}210^{-14}$

Die Tabelle zeigt, daſs in sämtlichen Alkalisulfidlsgg. OH′ > H· ist, daſs diese Lsgg. also sämtlich basisch reagieren. (Z. f. Elektroch. **12**. 477—81. 13/7. [Juni.] Breslau. Anorg. u. physik. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Armand Gautier, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Oxyde von Metallen und Metalloiden. Anwendungen auf die vulkanischen Erscheinungen und die Thermalwässer.* (Forts. von S. 403 u. 425.) Einw. von H_2S auf die Eisenoxyde: Die Einw. von groſsen H_2S-Mengen auf Fe_3O_4 verläuft bei heller Rotglut in umgekehrter Richtung, wie diejenige von Wasserdampf auf die Eisensulfide bei beginnender Rotglut. Es bildet sich FeS, häufig gemischt mit einem Subsulfid, ferner SO_2 und freier H. Fe_2O_3 wird von H_2S bei heller Rotglut in kristallinisches FeS verwandelt, unter gleichzeitiger Entw. von SO_2 und H:

$$3Fe_2O_3 + 7H_2S = 4FeS + 3SO_2 + 7H_2.$$

Bei allen Rkk., bei welchen bei lebhafter Rotglut SO_2 gebildet wird, entsteht stets auch etwas SO_3. Letzteres, welches hier auf Kosten der SO_2 ohne Zutritt von Luftsauerstoff gebildet wird, ist verschiedentlich in Wässern vulkanischen Ursprunges nachgewiesen worden.

Einw. von H_2S bei Rotglut auf Wasserdampf: Hierbei entsteht, wie bereits l. c. angegeben worden ist, SO_2, H und sehr wenig H_2SO_4.

Einw. von H_2S auf SiO_2, Al_2O_3 und die Tonerdesilikate: H_2S reagiert auf diese Verbb. unter vollständigem oder teilweisem Ersatz des O durch S bei gleichzeitiger Entw. von SO_2 und H. SiO_2 und Al_2O_3 reagieren unter B. von Sulfid und Oxysulfid, z. B.: $4Al_2O_3 + 9H_2S = 2Al_2O_3\cdot Al_2S_3 + 3SO_2 + 9H_2$.

Einw. von H_2S auf CO_2 bei heller Rotglut: Es bildet sich hierbei CO, COS, H und eine beträchtliche Menge W.:

$$8CO_2 + 9H_2S = 3COS + 5CO + H_2 + 8H_2O + 6S.$$

Eine B. von KW-stoffen findet nicht statt.

Die bedeutende Menge W., welche bei der Einw. von H_2S oder H auf CO_2 entsteht, genügt zur Erklärung der den Vulkanen entströmenden Wasserdampfmengen und der aus ihnen entspringenden Thermalquellen. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme verschwindet das COS bei Rotglut, selbst in Ggw. von Wasserdampf nicht, während es in der Kälte in Ggw. von W. rasch in ein Gemisch von CO_2 und H_2S übergeht. COS ist von Zeit zu Zeit in den Eruptivgasen und Schwefelwässern gleichen Ursprunges beobachtet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 7—12. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Besson und **Rosset**, *Über das Phosphorchlornitrid.* (Vgl. BESSON, C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1264; C. **92**. II. 150.) Zur Darst. des Phosphorchlornitrids, $(PCl_2N)_3$, erhitzt man gleiche Gewichtsteile PCl_5 und NH_4Cl in einer mit Kühlapp. verbundenen Retorte, wäscht das Sublimat mit W., trocknet es und sublimiert oder destilliert es von neuem unter vermindertem Druck. Weiſser, sich fettig anfühlender

Körper von brenzlichem Geruch, nahezu unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln, $POCl_3$, fl. SO_2 und NO_2. Addiert in der Kälte zwischen 2 und 3 Mol. NO_2 zu einer in Nadeln kristallisierenden Verb., die jedoch nur kurze Zeit in einer NO_2-Atmosphäre beständig ist. Die Molekulargröße des Phosphorchlornitrids ist auf kryoskopischem Wege zu $(PCl_2N)_3$ ermittelt worden. — W. löst die Verb. in der Kälte langsam, unter Druck bei 150—200° rasch unter Zers.:

$$(PCl_2N)_3 + 12H_2O = 6HCl + 3H_3PO_4 + 3NH_3.$$

Ozonisierter O ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wrkg. auf das Phosphorchlornitrid; wird jedoch N-haltiger O ozonisiert, so reagieren die gleichzeitig entstehenden Stickstoffsauerstoffverbb. mit dem Chlornitrid unter B. eines festen, braungelben Körpers von noch nicht bekannter Zus. — Mit SO_2 scheint das Chlornitrid in der Kälte eine fl. Additionsverb. zu bilden; bei 150° reagieren beide Körper aufeinander unter B. von N, Cl, SO_2, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und einer glasigen, in W. l. M., welche P, Cl, S und O enthält. — Bei der Einw. von NO_2 auf das Chlornitrid im Rohr bei 200—250° bilden sich an Gasen: N, N_2O und Cl, an fl. Prodd.: Nitrosylchlorid und Nitrylchlorid, an festen Prodd.: eine glasige, nahezu farblose, durchscheinende, an den Glaswandungen fest anhaftende M., die in W. unter Zers. und mit knatterndem Geräusch sll. ist, an der Luft unter Entw. von NO_2 zerfließt und beim Erhitzen P_2O_5 hinterläßt. Die gleiche Substanz von der Zus. $2P_2O_5 \cdot N_2O$ läßt sich durch Erhitzen von P_2O_5 und NO_2 im Rohr auf 200° darstellen. Abgesehen von der Komplexität des Chlornitridmoleküls und einigen Nebenprodd. verläuft die Einw. des NO_2 auf das Chlornitrid im Sinne der Gleichung:

$$2PCl_2N + 4NO_2 = 2N_2O + NOCl + P_2O_5 + 3Cl + N.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 37—40. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Boulouch, *Über die Nichtexistenz des Phosphortrisulfids.* Das Phosphortrisulfid, P_2S_3, wird vielfach nicht als einheitliche Verb. betrachtet, vor allem, weil es bei der Dest. Prodd. von verschiedener Zus. liefert und keinen bestimmten F. besitzt. Vf. hat diese Frage von neuem studiert, indem er Gemische von S und Phosphorsesquisulfid, P_4S_3, sowie die falschen, zähfl. Gleichgewichte gewisser Phosphorsulfidgemische untersuchte und eine neue, auf den falschen Gleichgewichten beruhende Fraktionierungsmethode zur Anwendung brachte. Seine Unterss. ergaben, daß einheitliche Phosphorsulfide von einer zwischen P_4S_3 und P_2S_5 liegenden Zus. nicht existieren, daß es demnach ein Phosphortrisulfid nicht gibt, und daß auch P_2S_5 nicht notwendigerweise eine einheitliche Verb. sein muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 41—44. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Adolf Koenig, *Betrachtungen über das Diamantproblem.* Oberhalb 1000° ist Graphit sicher die stabile Modifikation des C; ob bei tieferer Temperatur ein Umwandlungspunkt zwischen Graphit und Diamant besteht, oder ob dieser bei allen Temperaturen instabil ist, ist noch unsicher. Da das spez. Vol. des Diamanten kleiner ist, so wird der Umwandlungspunkt mit steigendem Druck steigen, und zwar, wie eine einfache Rechnung zeigt, um 1° für je 35,07 Atmosphären. Bei tiefen Temperaturen ist, selbst bei Anwendung hoher Drucke, eine B. von Diamant wegen der Kleinheit der Rk.-Geschwindigkeit sehr unwahrscheinlich. Bei höheren Temperaturen kann er nur entstehen, wenn die B. der labilen Form vor der B. der stabilen beschleunigt wird. Die möglichen Entstehungsweisen sind: 1. Kristallisation aus dem Schmelzfluß; 2. Kondensation der Dämpfe; 3. Ausscheidung aus Lsgg. Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur künstlichen B. von Diamant werden unter diesen Gesichtspunkten diskutiert; die letzte Methode war bisher die erfolg-

reichste und verspricht, noch mehr zu leisten, obwohl es uns bisher scheinbar an dem richtigen Lösungsmittel fehlt.

Die eigenen Verss. des Vfs. erstrecken sich auf die Zers. von CO bei über 1000°; an dem glasierten Porzellanrohr, welches die Gefäßswand bildete, setzt sich stets ein Ring von schwarzer Kohle ab, auch wenn ein reiner Diamantkristall in den Weg des Gases gestellt wurde. (Z. f. Elektroch. **12**. 441—44. 29/6. [2/6.] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. und Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Morel Kahn, *Löslichkeit von Kohlenstoff in Calciumcarbid.* Vf. hat Gemische von 120 g CaO und 70 g Zuckerkohle einerseits konstant $3^1/_2$ Minuten mit Strömen von 400—600 Amp. und 110 Volt, andererseits $3^1/_2$—$6^1/_2$ Minuten mit konstanten Strömen von 500—600 Amp. und 110 Volt erhitzt und Calciumcarbide erhalten, deren Kohlenstoffgehalt mit wachsender Stromstärke, bezw. mit zunehmender Erhitzungsdauer bis zu 3,80, bezw. 5,09% stieg. Bei einer Erhitzungsdauer über $6^1/_2$ Minuten trat gleichzeitig eine Abscheidung von Kohlenstoff infolge einer beginnenden Zers. des Calciumcarbids ein. Es liegt hier also eine einfache Auflösung von Graphit in Calciumcarbid vor, eine Erscheinung, die nur durch die Zers. des Lösungsmittels begrenzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 49—51. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Abegg und **J. Shukow**, *Über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Metalle mit verschiedenwertigen Ionen.* Gewöhnlich wird angenommen, daß ein Metall mit einem solchen Äquivalent elektrolytisch abgeschieden wird, wie es der Valenzstufe seines hierbei benutzten Salzes entspricht. Dies kann jedoch nicht genau richtig sein, da sich an der Berührungsstelle des Metalls mit der Lösung stets ein Gleichgewicht zwischen dem Metall und den verschiedenen Wertigkeitsstufen seiner Ionen einstellen muß, z. B. nach der Gleichung: $Hg + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Stellt sich dieses Gleichgewicht rasch ein, so müssen die einzelnen Ionen im Verhältnis der Konzentrationen, mit dem sie am Gleichtgewicht teilnehmen, abgeschieden werden. Für Hg ist das Verhältnis Merkuro- : Merkuriionen = 120 (nach OGG, Z. f. physik. Ch. **27**. 285; C. **98**. II. 1077); demnach muß das Hg aus seinen Lsgg. zu $^{120}/_{121}$ als Merkuroion, zu $^1/_{121}$ als Merkuriion abgeschieden werden. Der Vers. bestätigte dies, wenn Hg in einem, dem elektrolytischen Zähler von WRIGHT nachgebildeten App. (Z. f. Elektroch. **11**. 141; C. **1905**. I. 985) aus Merkuronitratlsg. kathodisch ausgefällt wurde.

Dasselbe Ionenverhältnis muß auch in komplexen Hg-Lösungen im Gleichgewicht herrschen, die das gesamte Hg in der Merkuristufe enthalten, z. B. in den Cyanid-, Jodid-, Bromid- und Rhodanidlsgg. In diesen ist nach SHERILL (Z. f. physik. Ch. **43**. 705; C. **1903**. II. 97) die Merkuriionenkonzentration so klein, daß der 120-fache Wert das Löslichkeitsprod. des betreffenden Merkurosalzes noch nicht erreicht. Durch den ersten Stromstoß werden dann an der Kathode ebenfalls o- u. i-Ionen im Gleichgewichtsverhältnis abgeschieden; dann hat jedoch die Lsg. kein anderes Reservoir für Merkuroionen mehr als die Elektrode selbst, die sich ständig mit den stets vorhandenen Merkuriionen unter Auflösung von Metall ins Gleichgewicht setzen muß. Daher wird in einer solchen Lsg. die Gewichtszunahme der Kathode nur so viel betragen, als ob das Hg nur als zweiwertiges Ion abgeschieden wurde. Dasselbe gilt für die Anode, an der das Hg scheinbar ausschließlich als 2-wertiges Ion in Lsg. geht. Ist dagegen die Lsg. an Merkurosalz gesättigt, so erhält man Auflösung und Abscheidung in dem für Merkurosalzlösung festgestellten Verhältnis von Merkuro- : Merkuriionen = 120. Vorverss. haben diese Konsequenz bestätigt; weitere Verss. sind im Gange. (Z. f. Elektroch. **12**. 457—59. 6/7. [Juni.] Breslau.) SACKUR.

R. W. Wood, *Interferensfarben von Kaliumchloratkristallen und eine neue Methode zur Isolierung von Wärmewellen.* STOKES und LORD RAYLEIGH haben zuerst bemerkenswerte Färbungen an gewissen $KClO_3$-Kristallen beobachtet. Man erhält diese Kristalle durch langsame Abkühlung einer h. gesättigten Lsg. in einer flachen Schale. Die Kristalle reflektieren einige Wellenlängen des Spektrums, während sie den übrigen Teil hindurchlassen. Die reflektierten Farben sind sehr rein, die Breite eines solchen Bandes ist teilweise nicht gröfser als der Abstand der beiden gelben Hg-Linien. Dieses Reflektionsvermögen wurde im infraroten und ultravioletten Gebiete quantitativ untersucht. Dünne Kristallblättchen wurden vor dem Schlitz eines Quarzspektrographen montiert und das Spektrums eines Cd-Funkens darauf geworfen. Die erhaltenen Photogramme sind der Abhandlung beigegeben. Die im Infraroten reflektierten Banden wurden mit dem Radiometer untersucht. Das Gebiet von 1—1,5 μ wird stark reflektiert; es scheint daher, dafs man das Reflektionsvermögen von $KClO_3$-Kristallen zur Isolierung von Wärmewellen zweckmäfsig benutzen kann. (Philos. Mag. [6] **12**. 67—70. Juli.) SACKUR.

Jean Herbette, *Der Isomorphismus des Kaliumchlorats und Kaliumnitrats.* Im Widerspruch mit der allgemeinen Annahme, dafs, wenn ein dimorpher chemischer Körper mit einem zweiten isomorph ist, dieser auch dimorph sein und eine zweite Gestalt besitzen müsse, welche mit der zweiten des ersten isomorph wäre, stehen die am Thalliumhydrotartrat gemachten Beobachtungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1649; C. **1905**. II. 542), von dessen zwei Modifikationen die eine mit dem entsprechenden K-Salze isomorph, die zweite aber ohne Beziehung zu letzterem ist. Ähnlich verhält sich das K-Nitrat, das sich bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur in beständigen terbinären Kristallgestalten, beim Eindampfen aber in unbeständigen Rhomboedern ausscheidet. Von dem K-Chlorat konnte MALLARD blofs eine binäre, dem Rhomboeder sehr nahe stehende (somit pseudoternäre) Gestalt u. eine isomorphe Mischungsreihe derselben mit dem ternären Nitrat nachweisen. Auch Vf. gelang weder die Darst. einer zweiten Modifikation des Chlorats, noch die einer entsprechenden isomorphen Mischungsreihe. So entstanden z. B. beim Auskristallisieren bei 16° einer Lsg. von 100 g K-Nitrat u. 15 g K-Chlorat Kristalle mit 65% dieses Salzes u. Cl-freie terbinäre Kristalle des Nitrats. Derartige Beobachtungen lassen sich zur Trennung zweier in Lsg. befindlicher isomorpher Körper verwerten. Besitzt von letzteren der eine eine Kristallgestalt, die dem andern fehlt, so impft man mit derselben und sieht dann bei sachgemäfser Einleitung des Prozesses die Impfkristalle sich mit dem zu entfernenden Körper überziehen. Die kristallographischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Gemische von K-Chlorat u. -Nitrat siehe im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 128—30. [9/7.*].) HAZARD.

de Forcrand, *Über die Chloride und Sulfate des Rubidiums und Cäsiums.* Es wurden die folgenden Wärmetönungen bestimmt:

Lösungswärme des anhydrischen	RbCl	bei 15° . . .	—4460 cal.
„ „ „	CsCl	„ 15° . . .	—4750 „

Aus der Neutralisation wird berechnet:

Rb fest + Cl gasf. = RbCl gelöst	+105940 cal.
Cs fest + Cl gasf. = CsCl gelöst	+109860 „

Die 4 Metalle Na, K, Rb und Cs bilden demnach eine Reihe, in der die Affinität zum Cl beträchtlich zunimmt; bei den Erdalkalimetallen ist sie geringer und bleibt ziemlich konstant. Das Li reiht sich zwischen Ca und Sr ein.

Ferner wurde bestimmt: Lösungswärme von Rb_2SO_4 = —6660 cal., von

$RbHSO_4$ = —3730 cal. Aus der Neutralisationswärme folgt die Bildungswärme $2Rb + S + 4O$ = 344680 cal., $Rb + H + S + 4O$ = 277370 cal. Für Cs ist entsprechend Lösungswärme von Cs_2SO_4 = —4970 cal., von $CsHSO_4$ = —3730 cal., Bildungswärme $2Cs + S + 4O$ = 349830 cal. und $Cs + H + S + 4O$ = 282900 cal. Wiederum wächst die Affinität der Alkalien zur Schwefelsäure regelmäfsig mit dem At.-Gew., und das Li steht zwischen Ca und Sr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 98—101. [9/7.*].) SACKUR.

Carl Neuberg u. **Ernst Neimann**, *Über gelatinöse anorganische Erdalkalisalze.* Bei Verss., die Verseifung der Benzoate mit *methylalkoholischem Bariumoxyd* auszuführen — die vielfach glatt verläuft und eine erhebliche Vereinfachung der Verseifung ermöglicht — wurde von den Vff. zuerst das Auftreten gelatinöser Bariumsalze beobachtet, die dann weiter studiert worden sind. — *Gelatinöses Bariumsulfat.* Fügt man zu einer methylalkoh. Barytlsg. verd. wss. H_2SO_4, so scheidet sich ein opales Gerinnsel ab, das nach dem Absaugen im ursprünglichen rein gelatinösen Zustand zurückbleibt, der beim Trocknen im Vakuum, selbst beim Glühen bis zum gewissen Grade erhalten bleibt: man erhält sehr harte, porzellanartig durchscheinende Stücke. Durch langes Kochen mit sehr viel W., schneller auf Zusatz von HCl, gelingt die Umwandlung in die gewöhnliche Form. Ähnlich verhält es sich mit dem *gelatinösen Bariumphosphat*, das die Zus. des sekundären Phosphats $BaHPO_4$ besitzt. — Läfst man in eine gesättigte methylalkoh. Bariumoxydlsg. CO_2 einströmen, erstarrt die Fl. plötzlich unter Erwärmung zu einer Gallerte, die abgesaugt das *gelatinöse Bariumcarbonat* in rein gelatinösem Zustand darstellt. Beim Fortsetzen der CO_2-Einleitung verwandelt sich die Gallerte in ein weifses Pulver, von der Zus. $BaCO_3 + H_2O$, das zum Unterschied vom gewöhnlichen $BaCO_3$ in W. sich löst, u. zwar in viel weniger als für das gewöhnliche Bicarbonat $[Ba(HCO_3)_2]$ erforderlich wäre. Die klare Lsg. trübt sich bald unter Entstehung eines flockigen Nd. Sowohl das gelatinöse als das pulverige Bariumcarbonat gehen bei längerem Stehen unter Methylalkohol in Lsg. (Auf die übliche Weise gefälltes, wie das natürliche $BaCO_3$ ist in Methylalkohol total unl.) Die Lsgg. zeigen das Aussehen kolloidaler Fll., enthalten CO_2 und Ba in kolloidaler Form, geben auf Zusatz von H_2SO_4 dicke Gallerte von $BaSO_4$, haben eine hohe Viskosität; der Methylalkohol läfst sich aus den Lsgg. zum Teil abdestillieren, ohne Störung des Kolloidcharakters der Verb. bei vollständigem Verdunsten im Vakuum hinterbleibt das Carbonat in Form zelluloidähnlicher, sehr durchsichtiger Blättchen. $Ba : CO_2$ in der Lsg. wurde (unter anderen etwas schwankenden Werten) gleich 1 : 4 gefunden; wahrscheinlich liegt hier ein Vertreter der bisher unbekannten *Polycarbonate des Bariums* vor. Verdünnen der methylalkoh. Lsg. mit gleichem Volumen W. ändert den Kolloidcharakter nicht; bei Zusatz von viel W. erfolgt gallertige Ausscheidung. — Wss. Oxalsäure ruft in der methylalkoh. Bariumoxydlsg. Nd. von *gelatinösem Bariumoxalat*, $(COO)_2Ba$, hervor. — *Methylalkoholisches Bariumoxyd.* In der methylalkoh. Bariumoxydlsg. ca. gleichviel A. und dann einige Tropfen W., oder $^1/_2$ Vol. W. u. dann etwas Ä. hinzugefügt, entsteht ein grobkristallinischer Nd. von $Ba(OH)_2 + 8H_2O$, der in prächtigen Nadeln aus der Lsg. ausfällt. Bei längerem Trocknen über P_2O_5 verliert es W., bis auf ein Molekül, wobei Konstanz eintritt. In Methylalkohol glatt l. Bei langsamer Verdunstung der Lsg. im Vakuum hinterbleiben sternförmig gruppierte, durchsichtige Nadeln von *Bariummethylat* von der Zus. $Ba(OCH_3)_2$; bei schneller Abscheidung bildet die Verb. perlmutterartig glänzende, cholesterinähnliche Blättchen, durchsetzt von einigen wohl ausgebildeten Nadeln. Löst sich unzersetzt und klar in absol. Methylalkohol, die Lsg. reagiert stark alkal. In A. wl., ebenfalls mit alkal. Rk. Unl. in Ä., Aceton, klar l. in W. — Beim Zufügen von alkoh. Kaliumsulfhydrat zur methylalkoh. Bariumoxydlsg. im Überschufs

fällt das *gelatinöse Bariumsulfoxydhydrat* von der Zus. $BaS \cdot H_2O$ aus. Löst sich in Methylalkohol bei mehrtägigem Stehen glatt zu einer kolloidalen Lsg. auf. — Es existieren auch aufserdem *Bariumsulfocyanat* und *-tannat* in gelatinöser Form. — Auf ähnlichem Wege lassen sich auch *gelatinöse* Ca-, Sr- und Mg-Verbb. bereiten. Zur Erzeugung des gelatinösen Zustandes bedarf es nicht des Methylalkohols, auch mit A. versetzte wss. Lsgg. des Hydroxyds und der l. Salze zeigen zum Teil die gleichen Erscheinungen, wenn auch weniger deutlich. — Beständigkeit dieser Klasse von gelatinösen Verbb. wie die Neigung zur B. nimmt anscheinend mit steigendem Molekulargewicht zu. — Die Toxizität der kolloidalen Bariumsalze (insbesondere des Carbonats) ist event. dreimal so gering, wie die der gewöhnlichen Ba-Salze. (Biochem. Ztschr. **1**. 166—76. 21/6. [24/4.] Berlin. Chem. Abt. d. path. Inst. d. Univ.) Rona.

Alb. Vesterberg, *Künstliche Pseudomorphosenkristalle von Ferrihydroxyd und von wasserfreiem Ferrioxyd nach Ferrisulfat.* In einem 250 ccm-Kolben werden 50 ccm W. mit 50 ccm kons. H_2SO_4 versetzt u. in die h. Fl. 5 g Eisenpulver (Ferrum reductum) gebracht, dann wird das W. bei geneigtem Kolben langsam weggekocht und weiter so erhitzt, dafs sich Säuredämpfe im Kolbenhalse verdichten. Ist nach 2—3 Tagen das Eisenpulver vollständig in Kristallmehl von Ferrisulfat (wasserfreie, swl. Modifikation) verwandelt, so wird die überschüssige S. abgegossen, die Masse ohne Auswaschen in 100 ccm W. aufgeschlämmt u. allmählich in kons. Natronlauge geschüttet. Das Sulfat verwandelt sich fast augenblicklich in schönes, kupferglänzendes Kristallmehl, das durch sorgfältiges Auswaschen mit h. W. vom Na befreit wird. Die entstandenen, sehr zerreiblichen, 6- oder 8-eckigen Tafeln des Hydroxyds sind Pseudomorphosen nach dem Sulfat, D^{15}. 3,234, ll. in 20%ig. HCl. Die lufttrockene Substanz kommt nach ihrem Wassergehalt einem Dihydrat, $Fe_2O(OH)_4 = Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$, nahe, es bleibt aber fraglich, ob ein genau definiertes Hydrat vorliegt. Die exsikkatortrockene Substanz dürfte Monohydrat sein. Die Wasserabgabe beginnt bei 100°, bei 180° bleibt aber immer noch $^1/_4$ des Wassers zurück. Das nach dem Glühen erhaltene wasserfreie, mehr rotbraune Eisenoxyd, D^{15}. 5,06, bildet gleichfalls noch Pseudomorphosen nach dem wasserfreien Ferrisulfat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2270—74. 7/7. [25/6.] Ultuna bei Upsala.) Etzold.

H. M. Dadourian, *Die Radioaktivität von Thorium.* (Physikalische Ztschr. **7**. 453—56. 1/7. — C. **1906**. II. 214.) Sackur.

Bertram B. Boltwood, *Die Radioaktivität von Thoriummineralien und -salzen.* (Physikalische Ztschr. **7**. 482—89. — C. **1906**. II. 215.) W. A. Roth-Greifswald.

O. Hahn, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums.* I. (Physikalische Ztschr. **7**. 412—18. 15/6. — C. **1906**. II. 213.) Sackur.

Howard L. Bronson, *Die Umwandlungszeiten von Radium A, B und C.* Man hatte ursprünglich angenommen, dafs sich Radium A in Ra B und dieses dann in Ra C umwandelt. Andererseits hatte die experimentell gefundene Abklingungskurve nicht unerhebliche Differenzen gegen ihren unter obiger Annahme berechneten Verlauf gezeigt. Diese Abweichungen könnten möglicherweise durch die Entdeckung Schmidts (Physikalische Ztschr. **7**. 897; C. **1906**. I. 220), dafs das bisher für strahlenlos gehaltene Ra B leicht absorbierbare β-Strahlen aussendet, erklärt werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurden sorgfältige Verss. nach der Elektrometermethode ausgeführt, und zwar wurden α- und β-Aktivität einzeln bestimmt. Ihr Verhältnis nahm mit der Zeit dauernd zu. Die Abklingungskurve der β-Aktivität läfst sich zur Best. der Zersetzungszeiten nicht exakt verwerten; doch ergab

die Abklingungskurve der α-Aktivität und ihre Verwertung nach den von RUTHERFORD (Radioactivity, 2. Aufl., S. 331) gegebenen Grundsätzen, daſs gemäſs der oben ausgesprochenen Vermutung Radium A, B, C auseinander der Reihe nach entstehen, u. daſs die Störungen sich durch die Aussendung von langsamen β-Strahlen seitens Ra B erklären lassen. Die Zeiten, in denen die Stoffe Ra A, B und C sich zur Hälfte zersetzen, betragen 3, 26 u. 19 Minuten. (Philos. Mag. [6] **12**. 73—82. Juli. [1/5.] MACDONALD Physics Building. Mc GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

Bertram. B. Boltwood, *Die Radioaktivität von Radiumsalzen.* (Physikalische Ztschr. **7**. 489—92. — C. **1906**. II. 215.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen u. **W. E. Ringer**, *Einfluſs von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas.* (Chemisch Weekblad **3**. 457—61. 21/7. — C. **1906**. II. 303.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Dubois, *Über den Isomorphismus des Quecksilberjodids mit dem Zink- und Kadmiumjodid.* Vf. hat die Salze, welche sich aus gesättigten HgJ_2-ZnJ_2-, bezw. HgJ_2-CdJ_2-Lsgg. abscheiden, näher untersucht und gefunden, daſs es isomorphe Gemische sind, daſs also das HgJ_2 befähigt ist, in allen Verhältnissen mit dem ZnJ_2 und CdJ_2 zu kristallisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 40—41. [2/7.*].)
DÜSTERBEHN.

Kamillo Brückner, *Die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsulfat.* Bei Einw. von J auf Sulfate konnte Vf. bis jetzt nur zwischen den Sulfaten des Hg u. J eine intensivere Wechselwrkg. feststellen; dabei zog er auch das *Verhalten des Quecksilberoxyduls und -oxyds zu Jod* in Rücksicht.

I. Wurden Hg_2O und J in Mengen, die der Gleichung:

$$6Hg_2O + 12J_2 = 11HgJ_2 + HgJ_2O_6$$

entsprechen, trocken, aufeinander wirken gelassen, so bildete sich bei vorsichtigem Erhitzen *Quecksilberjodid* und *-jodat* entgegen der Angabe VAUQUELINs (DAMMER, Handbuch II. 2. Abt. 869), die gleiche Umwandlung vollzieht sich bei Ggw. von W. langsam, rascher beim Erhitzen mit W. bis zum Sieden, mit A. jedoch nur in sehr langsam fortschreitender Weise. — II. HgO und J, nach den Gewichtsverhältnissen der Gleichung $6HgO + 12J = 5HgJ_2 + HgJ_2O_6$ trocken vermischt, liefern beim vorsichtigen Erhitzen ebenfalls Jodid u. Jodat. Bei Ggw. von W. tritt dieselbe R. schon in der Kälte ein. Mit A. tritt erst nach einigen Tagen unter Aldehydbildung eine merkliche Veränderung des Systems HgO u. J ein.

III. *Quecksilberoxydulsulfat u. Jod* geben trocken beim Erhitzen einen gelblichweiſsen, harten Körper, der sich mit W. sofort unter HgJ_2-Abscheidung zers., in konz. H_2SO_4 l. ist u. von A. nicht angegriffen wird. Jodat ist nicht nachweisbar. Bei dieser R. gibt wahrscheinlich Hg_2SO_4 einen Teil seines Hg an J ab, das entstandene Jodid kombiniert sich mit dem gleichzeitig vorhandenen Sulfat zu $HgJ_2 \cdot Hg_2SO_4$. — Wird zum feingepulverten Gemenge von J u. Hg_2SO_4 W. hinzugefügt, so wird das Gemisch sofort rot. Nachweisbar sind im wss. Auszug Hg, ein- und zweiwertig, H_2SO_4 u. J als Jodid, im Rückstand Jodid u. Jodat, die nach Waschen bis zum vollständigen Verschwinden der H_2SO_4 mit absol. A. getrennt werden können. Mit 96% A. verläuft der Prozeſs nicht so momentan, aber nach derselben Richtung. — Auf Zusatz von A. entsteht ebenfalls Jodid u. Jodat, gleichzeitig wird der Alkohol vom Jodat zu Aldehyd oxydiert. IV. *Quecksilberoxydsulfat und Jod* wirken trocken selbst fein gepulvert und innig gemengt, auch bei erhöhter Temperatur nur in geringem Maſse aufeinander ein, und auch da nur infolge Zers. des $HgSO_4$, so daſs man Fall III vor sich hat. Bei Ggw. von W. ist es wichtig, in welcher Weise man die Stoffe aufeinander einwirken läſst. a) Mit W. überschichtetes

$HgSO_4$ wandelt sich vollständig in gelbes, basisches $HgSO_4$ um, nach dieser Umwandlung eingetragene Jodkristalle verschwinden darin bereits nach 1 Tag, wofür HgJ_2 genau wahrnehmbar ist; nach weiteren 2 Tagen verschwindet auch das HgJ_2, indem sich nach genügendem J-Zusatze eine weiſse M. bildet. Die Zers. dieser Substanz mit W. geht unter Rosafärbung vor sich. Jodid u. Jodat konnten zu diesem Körper nicht zusammengetreten sein, da sie unter anderen Umständen, ebenfalls gleichzeitig auftretend, keine dementsprechende Beziehung zueinander aufwiesen. Dagegen entstand aus HgJ_2 und $HgSO_4$, die bei Ggw. von wenig W. innig miteinander verrieben wurden, ein weiſser Körper. — Auch bei Berührung von H_2SO_4-*freiem* W. mit einem molekularen Gemenge von HgJ_2 u. $HgSO_4$ erhält man die von Ditte (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1162) aus HgJ_2, $HgSO_4$ in Berührung mit H_2SO_4-haltigem W. hergestellten weiſsen bis rötlichen nach der jeweiligen Konzentration der reagierenden Stoffe verschieden zusammengesetzten u. mit reinem W. zersetzbaren Körper, wenn man dafür sorgt, daſs nicht bloſs die jeweilig l., sondern eine immer ausreichende Menge $HgSO_4$ vorhanden ist, wodurch die für den Prozeſs nötige H_2SO_4 durch Hydrolyse des $HgSO_4$ geliefert wird. b) Bei Zersetzung eines fein gepulverten Gemisches von Sulfat u. Jod mit wenig W. erstarrte die ganze M. zu einem weiſsen Körper von der unter a) erwähnten qualitativen Zus. c) Bei Zers. des Gemisches mit viel W. traten dieselben Prodd. auf, nur war der Verlauf ähnlich wie unter I dargestellt. — Bei Ggw. von A. kommt es zu keiner Wechselwrkg. des entstandenen Jodids mit dem übrigen Sulfat, im A., der sekundär zu Aldehyd oxydiert wurde, war neben Jodid u. Jodat nur SO_2 nachweisbar. (Monatshefte f. Chemie **27**. 341—49. 24/6. [15/2.*]. Czernowitz, K. K. Universitätslab.) Bloch.

Wilhelm Böttger, *Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. II. Die Löslichkeit von Silberchlorid, -bromid und -rhodanid bei 100°.* Es wurden die Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. dieser Salze in Ggw. eines Überschusses von festem Salz in der mit Platin gefütterten Bombe bestimmt, die schon Noyes und Coolidge (Z. f. physik. Ch. **46**. 325; C. **1904**. I. 626) beschrieben haben. Das Leitvermögen des verwendeten W. wurde vorher bei 46 und 100° bestimmt und in Abzug gebracht. Die Sättigung des W. mit dem Salz war sehr rasch erreicht; eine geringe Zunahme des Leitvermögens, die nach wiederholtem Schütteln und Erhitzen beobachtet wird, ist wahrscheinlich auf eine geringfügige Zers. des Salzes durch Reduktion von Verunreinigungen des W. zurückzuführen, und es wird eine entsprechende experimentell ermittelte Korrektur an den Resultaten angebracht. Die spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. bei 100° sind für AgCl $56{,}7 \cdot 10^{-6}$, AgCNS $13{,}9 \cdot 10^{-6}$, AgBr $7{,}4 \cdot 10^{-6}$. Das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung $\Lambda\infty$ bei 100° ist für $AgNO_3$ 367. Nimmt man danach $\Lambda\infty$ für AgCl 373, AgCNS 359 und für AgBr 375 an, so berechnen sich als Löslichkeiten in g pro Liter bei 100° für AgCl $21{,}8 \cdot 10^{-3}$, AgCNS $6{,}4 \cdot 10^{-3}$, AgBr $3{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Die thermodynamische Berechnung der Löslichkeiten bei 20° aus diesen Daten und den von Thomsen bestimmten Lösungswärmen ergibt gute Übereinstimmung mit früheren Bestst. Aus den obigen Zahlen geht hervor, daſs es bedenklich ist, Ndd. von AgCl mit h. W. auszuwaschen, wie es viele analytische Lehrbücher empfehlen. (Z. f. physik. Ch. **56**. 83—94. 17/7. [31/3.] Boston, Lab. f. physik. Chemie, Inst. of Technology, und Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) Brill.

Ernst Murmann, *Eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers.* Der Vf. versucht, durch Verb. des reinen metallischen Kupfers mit Sauerstoff zu einer direkten Best. des Verhältnisses Cu:O zu kommen, das durch darauffolgende Reduktion im Wasserstoffstrom kontrolliert werden kann. Die Resultate stimmen nicht überein, besonders werden

bei der Reduktion höhere Werte als bei der Oxydation gefunden. Die Erklärung liegt vielleicht in der verschiedenen Absorption der Luft durch die sehr porösen Stoffe; der Vf. hält es daher für erforderlich, daſs so genaue Wägungen im Vakuum vorgenommen werden. Aus der Reihe der Resultate wird der Wert Cu = 63,53 (O = 16) als wahrscheinlicher ausgewählt. (Monatshefte f. Chemie **27**. 351—61. 24/6. [5/4.*] Pilsen.) FRANZ.

Organische Chemie.

Walter Noel Hartley, *Die Untersuchung der Absorptionsspektren in Beziehung zur chemischen Struktur farbloser und gefärbter Substanzen.* (Vgl. C. **1905**. II. 111 und **1906**. I. 441.) Der Vortrag enthält eine Zusammenfassung der schon mitgeteilten Resultate und bespricht die Anwendung der spektroskopischen Methoden zur Unterscheidung aliphatischer, aromatischer u. hydroaromatischer Verbb. Auch heterocyklische Verbb. wie Pyridin und Chinolin zeigen wie die homocyklischen Ringe starke Absorptionsbänder, und die spektroskopische Methode bietet ein gutes Hilfsmittel zur Identifizierung von Alkaloiden. Auch der Wert der Methode zur Aufklärung der Konstitution unbekannter Verbb. und zum Nachweis von Tautomerie wird besprochen. (Chem. News **94**. 29—31. 20/7. [27/4.*] Vortrag gehalten auf dem 6. Internat. Kongreſs f. angew. Chem. in Rom.) POSNER.

Julien Drugman, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Ozon bei niedriger Temperatur.* Die Unters. zeigt, daſs die Art der Einw. des Ozons auf gesättigte und ungesättigte KW-stoffe sehr verschieden ist. Ozon wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf gesättigte KW-stoffe wie Methan und Äthan sehr langsam ein. Es findet schrittweise Hydroxylierung statt. Beim *Äthan* ist A. das erste Prod. Bei den ungesättigten KW-stoffen wie *Äthylen* findet schon weit unter 0° momentane Einw. statt. Zunächst entsteht ein sehr explosives Additionsprod., das sich äuſserst leicht zers. und Oxydationsprodd. mit nur einem Kohlenstoffatom liefert. Vergleiche mit den Resultaten von HARRIES machen es wahrscheinlich, daſs das Additionsprod. ein *Ozonid* ist, doch ist die Zers. desselben komplizierter als sie gewöhnlich bei den festen oder fl. Ozoniden beobachtet worden ist. Wahrscheinlich verläuft der Vorgang nach folgenden Gleichungen:

$$1.\quad C_2H_4 + O_3 = C_2H_4O_3 = \begin{cases} CH_2O + HCOOH \\ CH_2O + CO + H_2O \end{cases};$$

$$2.\quad C_2H_4O_3 + H_2O = 2CH_2O + H_2O_2.$$

Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und W. wurden erhalten. Das Original bringt eine Abbildung des benutzten App. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 163—64. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 939—45. Manchester. Victoria-Univ. Fuel u. Metallurg. Lab.) POSNER.

Béla Szilárd, *Über die elektrolytische Darstellung der Alkoholate und der Alkoholat-Carbonsäureester.* (Vgl. HABERMANN, Monatshefte f. Chemie **7**. 529.) Vf. suchte neue Alkoholate, bezw. alkoholcarbonsaure Ester herzustellen. Zum *Entfernen von Aldehyden aus Methylalkohol und Alkohol* macht Vf. den A. durch wenig metallisches Na basisch, mengt mit frisch bereitetem Silberplumbit (das Na kann event. wegbleiben), filtriert nach 24-stdg. Stehen unter mehrmaligem Aufschütteln und entwässert mit CaO unter besonderer Vorsicht. Der aldehydfreie Methylalkohol hat $D^{15,66}$. 0,79700, Alkohol D^{20}. 0,78990. — Die zusammengefaſsten Resultate sind: Bei der Elektrolyse mit Platinelektroden (Durchführung s. Original) von Alkali-

methylaten oder -äthylaten entstehen die entsprechenden Carbonsäureester. — Verwendet man als Anode keine Kohle oder Edelmetall, so entstehen: a) wenn die Stromdichte gering ist, die Alkoholatverbb. des entsprechenden Metalles, b) wenn die Stromdichte sehr groſs ist, die Alkoholatcarbonsäureester des Metalles, c) bei mittlerer Stromdichte Mischungen beider Salze. — Die Rkk. vollziehen sich nur bei sehr guter Kühlung u. vor allem bei Verwendung von wirklich absolutem A. u. bei Ausschluſs von jeder Nässe. — Über den Verlauf der Rkk. lieſs sich bis jetzt kein Aufschluſs gewinnen, die Salze sind aber gewiſs nur Neben- u. Sekundärprodd., die Ausbeute beträgt nur etwa $^1/_7$ der theoretischen. — Die Entstehung der Carbonsäureester bei groſser Stromdichte beruht nur auf einer momentanen Zers. der sich bildenden Alkoholate. Darum bilden sich die Carbonsäureester auch, wenn man lange und mit geringer Stromdichte elektrolysiert. — Die dargestellten Salze waren: Natriummethyl- u. -äthylcarbonat, Magnesiumäthylcarbonat, Magnesiumäthylat, Bleimethylat und Kupfermethylat. (Z. f. Elektroch. **12**. 393—95. 1/6. [1/5.] Budapest. I. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

Emil Bose, *Bemerkungen zu einem thermochemischen Satze Julius Thomsens.* THOMSEN gibt an, daſs beim Kp. von Alkohol-Wassergemischen oder unweit desselben Mischen u. Trennen von Alkohol und W. ohne Wärmetönung verläuft. Vf. zeigt experimentell durch Best. der Mischungswärmen, daſs der Satz höchstens für Äthylalkohol, und auch da nur in roher Annäherung gilt. Indessen würden auch beim A. die Wärmetönungen schon vor dem Kp. der betreffenden Mischung negativ. Beim Methylalkohol bleibt die Wärmetönung beim Kp. meist noch erheblich positiv. Beim Propylalkohol liegt der thermische Wendepunkt weit von den Kpp. entfernt. (Physikalische Ztschr. **7**. 503—5. 15/7. [10/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Mauthner, *Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. II. Über das Drehungsvermögen einiger Cholesten- und Cholestankörper.* Der Vf. hat das Drehungsvermögen der durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff an Cholestenkörper entstehenden Cholestanderivate bestimmt. Es wurde im 2 dcm-Rohr mit Natriumlicht und Strahlenfilter bei ca. 20° gearbeitet, in fast allen Fällen war die Konzentration ca. 3; als Lösungsmittel wurden Ä., Bzl. u. Chlf. verwendet. Der Einfluſs der Additionsrkk. auf das Drehungsvermögen geht aus der Tabelle hervor, in welcher die oberen Zahlen das spezifische, die eingeklammerten das molekulare Drehungsvermögen bedeuten:

		+ HCl	+ Cl_2	+ Br_2
	−29,9	+5,7	−29,1	−41,6
Cholesterin (Äther)	(−114,9)	(+24,0)	(−132,5)	(−226,5)
	−29,8	—	−32,8	−45,1
Cholesterylacetat (Äther) . . .	(−127,1)	—	(−163,1)	(−264,5)
	−26,4	+20,1	−34,7	−55,0
Cholesterylchlorid (Bzl.) . . .	(−106,4)	(+92,7)	(−164,4)	(−309,5)
	−56,3	+21,8	−28,7	α +48,9 (+258,4)
Cholesten (Chlf.)	(−207,4)	(+88,3)	(−126,1)	β $<$−39,6 $<$(−209,2)

Hinzuzufügen ist, daſs das α-Cholestendibromid in hohem Maſse Multirotation zeigt, die im Verlauf u. in Geschwindigkeit vom Lösungsmittel abhängt. In Chlf. sinkt die +Drehung sehr schnell auf 0, um dann sehr langsam bis fast zum gleichen −Wert anzusteigen. Parallel damit geht eine Umwandlung der α- in die β-Form. Diese Beobachtungen lassen sich nicht durch den von WALDEN (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **38**. 375; C. **1905**. I. 793) vorgeschlagenen Begriff „Tautorotation" erklären, da hier — bei nur einwertigen Elementen — Tautomerie ausgeschlossen ist. In Bzl. nimmt die +Drehung sehr langsam ab, ohne 0 zu erreichen. (Monatshefte f. Chemie **27**. 421—31. 24/6. [5/4.*].) FRANZ.

Leo Alberti u. Bronislav Smieciuszewski, *Darstellung des Chlorhydrins, des Oxyds und eines ungesättigten Alkohols aus dem normalen diprimären Dekamethylenglykol (Dekan-1,10-diol).* Das *Chlorhydrin*, $C_{10}H_{21}OCl$, entsteht aus dem Dekamethylenglykol (Darst. nach SCHEUBLE, Monatshefte f. Chemie **24**. 618; C. **1903**. II. 1236) beim Kochen mit der 10-fachen Menge Salzsäure (D. 1,19); farblose Fl., ll. in Ä., A., Bzl., PAe. (Das Glykol ist unl. in PAe., es lassen sich daher die beiden Verbb. durch PAe. trennen.) Fast unl. in W., Kp_{20}. 164—165°. Bei der Dest. über frisch geschmolzenem NaOH wird HCl abgespalten. Es entstehen zwei Körper von der Zus. $C_{10}H_{20}O$:

I. $CH_2OH\cdot(CH_2)_8\cdot CH_2Cl$ (O: $CH_2\cdot(CH_2)_8\cdot CH_2$) II. $CH_2OH\cdot(CH_2)_7CH\cdot CH_2Cl$ ($CH_2OH\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH_2$)

I. *Dekamethylenoxyd.* Farblose Fl., Kp. 181°, ll. in Ä., PAe., Bzl., unl. in W. Wird beim Überhitzen mit W. nicht verändert, addiert nicht Br u. reagiert nicht mit Zinkäthyl. HCl bewirkt beim Erhitzen Rückbildung des Chlorhydrins; als Nebenprod. entsteht etwas Dichlorid. — II. Der *ungesättigte Alkohol* (Kp. 234 bis 238°) bildet ein Acetat, $C_{12}H_{22}O_2$ (Kp. 242—246° ?), welches 2 Atome Br addiert. (Monatshefte f. Chemie **27**. 411—19. 24/6. [26/4.*] Wien. Chem. Lab. der Univ.) FRANZ.

Louis Henry, *Über einige synthetische Reaktionen des Pinakolins.* Pinakolin reagiert mit CH_3MgBr unter B. von *Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3C\cdot C(OH)(CH_3)_2$, bezw. dessen Hydrat + 1 Mol. H_2O. Das gleiche Prod. kann durch Einw. von Aceton auf tertiäres Butylmagnesiumchlorid, $(CH_3)_3CMgCl$, erhalten werden. — Wasserfreier HCN oder eine 25%ig. wss. Lsg. dieses Gases bildet mit Pinakolin *Methylpseudobutylglykolsäurenitril (Pinakolinnitril)*, $(CH_3)_3C\cdot C(OH)(CN)(CH_3)$, feste, weiſse, undeutlich kristallinische M. von fettartigem Aussehen, kristallisiert aus PAe. in feinen Nadeln, F. 94°, unl. in W., ll. in Ä. und A., l. in PAe. und Eg., zers. sich beim Erhitzen. Wird durch sd. rauchende HCl nicht verseift. Bildet bei der Einw. von Acetylchlorid das korrespondierende *Acetat*, $(CH_3)_3C\cdot C(CN)(CH_2)\cdot OCOCH_3$, etwas dickliche, schwach gelbliche Fl. von säuerlich-süſsem Geruch, Kp_{770}. 228—230°, D^{20}. 0,9535, n_D = 1,43091, Mol.-Refr. 45,80 (ber. 46,78), unl. in W. — Diese Rkk. sind ein neuer Beweis für die Ketonnatur des Pinakolins. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 20—22. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Bredig und **D. M. Lichty**, *Chemische Kinetik in konzentrierter Schwefelsäure (Zerfall der Oxalsäure).* Die konz. H_2SO_4 stellt eine Hydratschmelze dar, die sich in einem Dissociationsgleichgewicht befindet. Die thermodynamische Seite solcher Lsgg. ist mehrfach studiert worden; kinetische Unterss. fehlen jedoch noch. Deshalb stellten sich die Vff. die Aufgabe, Reaktionsgeschwindigkeiten in konz. H_2SO_4 zu verfolgen (vgl. auch BREDIG u. BROWN, Z. f. physik. Ch. **46**. 502; C. **1904**. I. 494), und zwar den Zerfall der *Oxalsäure* nach der Gleichung:

$$(CO_2H)_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Das Gasgemisch von 50% CO_2 und 50% CO entsteht sowohl aus 50-, wie 100%ig. H_2SO_4; die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Titration mit Per-

manganat verfolgt. Es ergab sich, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit in 100%iger H_2SO_4 mit fortlaufendem Reaktionsstadium auſserordentlich schnell sinkt, daſs also das entstehende W. bereits in geringen Mengen einen verzögernden Einfluſs ausübt. In verd. S. war der Reaktionsverlauf normaler und näherte sich um so mehr dem einer monomolekularen Rk., je mehr W. der Schwefelsäure von vornherein zugesetzt wurde. Sehr geringe, mittels der gewöhnlichen Analyse gar nicht mehr feststellbare Differenzen im Wassergehalt der konz. H_2SO_4 veränderten den Umsatz auſserordentlich stark. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst ist das schärfste Kriterium für den Wassergehalt, schärfer selbst als die Best. des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit der konz. S. Verunreinigungen mit schwefelsauren Salzen haben einen etwa 10 mal kleineren verzögernden Einfluſs wie der gleiche Prozentgehalt an W. Im Minimum der elektrischen Leitfähigkeit existiert kein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit. Möglicherweise verläuft die Spaltung der Oxalsäure unter intermediärer B. des unbeständigen Oxalsäureanhydrids $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\!>\!O$. (Z. f. Elektroch. **12**. 459—63. 6/7. [7/6.].) SACKUR.

Otto Warburg, *Spaltung des Leucinesters durch Pankreasferment.* Vf. stellte in der vorliegenden Unters. fest, daſs die asymm. Spaltung der Leucinäthylester durch Pankreasferment (vgl. O. WARBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 187; C. **1905**. I. 435) auch nach Entfernung der Lipase stattfindet. Benutzt wurde stets das *Pankreatin* (Rhenania), das eine sehr wirksame Lipase enthält. Läſst man es mit W. unter Toluol 24 Stunden im Brutraum stehen, so ist die Hauptmenge des fettspaltenden Ferments zerstört; wird das W. durch ca. $^1/_{10}$-n. NaOH ersetzt und 20 Stdn. im Brutraum stehen gelassen, so gelingt die Entfernung der Lipase bis auf Spuren. Die proteolytische Wrkg. sank nur auf etwa den dritten Teil, die Rk. auf Leucinäthylester war sehr deutlich. Auſser Lipase und „Trypsin“ ist im „Pankreatin“ auch Diastase vorhanden. — Die Verseifung des Leucinesters findet asymmetrisch statt: aus dem inaktiven Ester entsteht l-Leucin. Lipasereiche Fermentfll. sind zur Darst. optisch einheitlichen Leucins nicht brauchbar, da stets einige % der Antipoden verseift werden. Ist die Hauptmenge der Lipase entfernt, so erhält man Leucinpräparate, die in 20% HCl $[\alpha]_D = +15°$ (Ausbeute 83%) und $+15{,}5°$ (Ausbeute 70%) zeigen. (Spez. Drehung des l-Leucins unter gleichen Bedingungen $= +15{,}6°$, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3997; C. **1906**. I. 186.) — Um die spontane Verseifung zu verlangsamen, wurde der Äthylester durch den Normalpropylester ersetzt. Die Darst. des *Leucinnormalpropylesters* geschah nach der Vorschrift von E. FISCHER für den Äthylester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 449; C. **1901**. I. 678). Ausbeute 75—80%. Kp. bei 12 mm Druck bei 95—96°. — Die äth. Mutterlauge des l-Leucins enthält den d-Leucinester, woraus durch Verseifung mit der 10-fachen Menge W. das d-Leucin erhalten wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 205—13. 21/7. [25/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Wahl, *Über den Dioximinobernsteinsäureäthylester.* BOUVEAULT u. WAHL haben vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 438; C. **1905**. I. 862) nachgewiesen, daſs der Dioximinobuttersäureäthylester nur in einer einzigen Form existiert. Um zu erfahren, ob in analogen Fällen eine Stereoisomerie tatsächlich vorhanden ist oder nicht, hat Vf. die Dioximinobernsteinsäure, die nach SÖDERBAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1215; C. **91**. I. 1075) in 2 stereoisomeren Formen auftritt, von neuem untersucht. Da die Darst. und vor allem die Reinigung dieser S. groſse Schwierigkeiten bereitet, stellte Vf. den korrespondierenden Äthylester durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Dioxobernsteinsäureester dar.

Der nach den Angaben von ANSCHÜTZ u. PARLATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1975 u. 3615; C. **92**. II. 157; **93**. I. 253) gewonnene *Dioxobernsteinsäureäthylester* erstarrt bei längerer Aufbewahrung infolge der B. eines Hydrats $C_8H_{10}O_6 \cdot H_2O$, weifse Nadeln, F. 130—135°. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf diesen Ester entsteht als Nebenprodukt *Isonitrosoisoxasoloncarbonsäureäthylester*, $NOH:\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot N : C} \cdot COOC_2H_5$, weifse Blättchen, F. 160—165° unter Zers., wl. in W., l. in Alkalien mit vorübergehender violetter Farbe, während ein weiteres Nebenprod., *Tartronsäureäthylester*, Kp_{20}. 132—135°, wahrscheinlich im Ausgangsmaterial bereits enthalten gewesen ist.

Der *Dioximinobernsteinsäureäthylester* kristallisiert aus einem Gemisch von Ä. und PAe. zuerst in kleinen, durchscheinenden Prismen, darauf in grofsen, durchscheinenden, aufserhalb der Fl. matt werdenden Kristallen; beide Modifikationen zeigen die gleiche Zus. und den gleichen F. (196° unter Zers.), sie sind unl. in k. W., l. in sd. W., A. und Ä. und lassen sich durch einfaches Umkristallisieren ineinander überführen. — BECKH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 152; C. **97**. I. 459) hat einen durch Esterifizieren der SÖDERBAUMschen S. gewonnenen Dioximinobernsteinsäureester vom F. 162°, l. in W., beschrieben. Wie dieser liefert auch der vom Vf. dargestellte Dioximinobernsteinsäureester bei der Oxydation (durch rauchende HNO_3) *Glyoximperoxyddicarbonsäureäthylester*, $C_8H_{10}O_8N_2$, welcher bei der Einwirkung von NH_3 indessen nicht, wie BECKH angibt, ein Ammoniumsalz, $C_8H_{10}O_8N_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$, F. 205°, sondern ein bereits von BOUVEAULT u. BONGERT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 1164; C. **1903**. I. 228) dargestelltes Amid $(CONH)_4$ vom F. ca. 250° bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 56—58. [2/7.*].)

DÜSTERBEHN.

L. J. Simon und **G. Chavanne**, *Einwirkung von Urethan und Harnstoff auf Glyoxylsäureäthylester. Neue Synthese von Allantoin.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 790. 892; C. **1906**. I. 1486. 1537.) Glyoxylsäureäthylester kondensiert sich mit Urethan unter dem Einfluſs von HCl zu *Diurethanglyoxylsäureäthylester*, $(C_2H_5O \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot COOC_2H_5$, farblose, durchscheinende Prismen aus A., F. 143°, läfst sich unter vermindertem Druck destillieren, l. in A. und Eg., ebenso in sd. W. ohne Zers. Wss., konz. NH_3 verwandelt den Ester in der Kälte in *Diurethanglyoxylsäureamid*, $(C_2H_5O \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CONH_2$, F. 190°, l. in A. und h. W., wss. und alkoh. Kalilauge verseifen ihn zur freien *Diurethanglyoxylsäure*, $(C_2H_5O \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot COOH + 2H_2O$, feine Nadeln aus sd. W., F. 159—160°, verliert das Kristallwasser bei 110—115° (F. alsdann 165°) u. nimmt es an feuchter Luft wieder auf, l. in A., läfst sich in Ggw. von Phenolphtaleïn scharf titrieren. Verbindet sich in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin und anderen aromatischen Basen zu gut kristallisierenden Salzen. Die Diurethanglyoxylsäure unterscheidet sich also durch ihre Beständigkeit gegen W. wesentlich von der Diurethanbrenztraubensäure.

Harnstoff kondensiert sich unter dem Einfluſs von HCl ebenfalls mit Glyoxylsäureäthylester zu *Allantoinsäureäthylester*, $(NH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot COOC_2H_5$, mikrokristallinischer, weifser Körper, zers. sich gegen 200°, ohne zu schm., geht unter dem Einfluſs von NH_3, wss. und alkoh. Kalilauge in *Allantoin*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH}$, über. Im Gegensatz zum Homoallantoinsäureester, welcher durch sd. W. zers. wird, löst sich der Allantoinsäureäthylester in sd. W. und A. auf und kristallisiert aus diesen Lsgg. beim Erkalten unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit angesäuertem W. zers. sich der Allantoinsäureester noch leichter, als der homologe Ester in seine Komponenten. — Während sich der Brenztraubensäureester mit Harnstoff direkt vereinigt, bedarf es beim Glyoxylsäureester hierzu der Mitwirkung eines Kondensationsmittels. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 51—54. [2/7.*].)

DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 81. Abhandlung. *Über die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyklische Aldehyde.* Ausgangsprodd. zur Darst. der zu beschreibenden einfachsten Methenkohlenwasserstoffe sind die substituierten Essigsäuren $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, deren Ester durch Kondensation der cyklischen Ketone mit Bromessigester und Zink bei Verwendung von Bzl. als Verdünnungsmittel leicht erhältlich sind. Die zunächst entstehenden Ester der Oxysäuren verlieren beim Erwärmen mit $KHSO_4$ leicht W. u. gehen in die Ester der ungesättigten SS. über, die glatt zu den zugehörigen SS. verseifbar sind. Ob letztere ausnahmslos ringsubstituierte Akrylsäuren mit der Äthylenbindung in der Seitenkette sind, soll noch dahingestellt bleiben; jedenfalls spalten sämtliche bisher daraufhin untersuchte Repräsentanten dieser ungesättigten SS. beim Erhitzen CO_2 ab u. liefern Methenkohlenwasserstoffe. Jedoch ist es auch hierbei noch die Frage, ob sich nicht unter Umständen gleichzeitig mit den Methenkohlenwasserstoffen auch Isomere mit der Äthylenbindung im Ringe bilden.

Vergleicht man die Eigenschaften der bisher dargestellten Methenkohlenwasserstoffe, so ergibt sich die beachtenswerte Tatsache, daſs der für die Mol.-Refraktion dieser KW-stoffe gefundene Wert den für die betr. Verbb. mit einer Äthylenbindung berechneten ausnahmslos übertrifft; für die semicyklische Methenbindung scheint demnach ein etwas höheres Inkrement, und zwar nach den bisherigen Beobachtungen etwa 2,05, eingesetzt werden zu müssen.

Von den einfachsten Abwandlungsprodd. der Methenkohlenwasserstoffe sind besonders erwähnenswert die Glykole und Nitrosochloride. Die Glykole I. bilden sich, neben Prodd. weitergehender Oxydation, wie Oxysäuren u. Ketonen, bei der Oxydation der KW-stoffe mit eiskalter 1%iger $KMnO_4$-Lsg.; sie verlieren unter dem Einflusse von SS. leicht W. und liefern gesättigte cyklische Aldehyde (event. auch ungesättigte Alkohole):

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C(OH)CH_2OH\ \text{I.} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C:CHOH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CHO \left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2OH\right).$$

Diese Aldehyde, die groſse Neigung zur Polymerisation haben, weshalb bei der B. des monomolekularen Aldehyds stets auch in gröſserer Menge hochsd., reaktionsträge Öle entstehen, besitzen einen Geruch, der sowohl an den des Benzaldehyds, als auch an denjenigen höherer Fettaldehyde erinnert; ihre Kondensationsfähigkeit ist sehr groſs. Mit Semicarbazid setzen sie sich sofort um, jedoch sind die Semicarbazone verhältnismäſsig recht l. in W., so daſs sich mit ihrer Hilfe die Aldehyde aus verd. Lsgg. nicht abscheiden lassen.

Die Nitrosochloride der Methenkohlenwasserstoffe II. erhält man nach der üblichen Bereitungsweise in erträglicher Ausbeute; sie setzen sich in alkoh. Lsg. mit Piperidin leicht zu den meist sehr gut kristallisierenden Nitrolaminen um u. gehen bei HCl-Entziehung in Oxime über, die sich hydrolytisch zu ungesättigten Aldehyden aufspalten lassen:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CCl\cdot CH_2NO\right]_2\ \text{II.} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH:NOH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CHO.$$

Diese ungesättigten Aldehyde riechen dem Benzaldehyd ähnlicher als die gesättigten. Ihre Semicarbazone sind viel weniger l. in W. als diejenigen der gesättigten Aldehyde, die Isolierung der ungesättigten Aldehyde ist daher leichter als die der gesättigten.

I. Pentacyklische Verbindungen. Ausgehend vom *Cyklopentanolessig-*

säuremethylester, den man aus Pentanon (25 g), Bromessigsäuremethylester (46 g) u. Zinkspänen (20 g) mit Hilfe von (100 ccm) trocknem Bzl. darstellt, gelangt man auf dem vorher angegebenen Wege zur *Cyklopentenessigsäure*, F. 51—52°, Kp_{18}. 128 bis 130°, und durch sehr langsame Dest. dieser S. zum *Methencyklopentan* III., einer durchdringend, lauchartig riechenden Fl., Kp. 78—81°, D^{19}. 0,78, n_D^{19} = 1,4355. Oxydation des Methencyklopentans mit 1%iger $KMnO_4$-Lsg. bei 0° führt zum *Glykol* IV. (neben Pentanon), F. 39—41°, der beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 den

III. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C:CH_2$ IV. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(OH)CH_2OH$ V. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$

sehr durchdringend, valeraldehydähnlich riechenden *Cyklopentanaldehyd* V. liefert, dessen Dämpfe sehr stark zum Husten reizen, und der in W. zl. ist; Semicarbazon, Blättchen aus h. W., F. 123—124°.

Das *Nitrosochlorid des Methencyklopentans*, $(C_6H_{10}NOCl)_2$, zers. sich bei 80—81° und gibt mit alkoh. Piperidinlsg. das *Nitrolpiperidid*, $C_6H_{10}NO\cdot NC_5H_{10}$, Kristalle (aus A.), F. 116—117°; bei der Umsetzung mit Na-Methylat entsteht aus dem Nitrosochlorid ein ungesättigtes *Oxim* $C_6H_8:NOH$ als sirupöse Fl., aus der beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 *Cyklopentenaldehyd* VI. gewonnen wird. Semicarbazon, Kristalle (aus Methylalkohol), F. 208°. Durch Kochen mit Ag_2O läßt sich der Aldehyd in die zugehörige *Cyklopentencarbonsäure*, $C_5H_7\cdot CO_2H$, F. 119°, umwandeln.

II. Hexacyklische Verbindungen. 1. Derivate des Cyklohexanons, mitbearbeitet von **Eduard Isaac**. Durch Verseifen des *Cyklohexanolessigesters*, den man aus Cyklohexanon (25 g), Bromessigsäuremethylester (39 g) u. Zinkspänen (16 g) unter Verwendung von (125 ccm) trocknem Bzl. bereitet, erhält man die freie *Cyklohexanolessigsäure*, $C_6H_{10}:C(OH)CH_2\cdot CO_2H$, Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 62—64°, zll. in h. W., u. aus dem ungesättigten Ester durch Verseifung die *Cyklohexenessigsäure*, F. 37—38°. Wird diese sehr langsam destilliert, so entsteht *Methencyklohexan* VII.

VI. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}\!>\!C\cdot CHO$ VII. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ |\quad\quad |\\ CH_2\cdot CH_2\cdot C:CH_2\end{matrix}$ VIII. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ |\quad\quad |\\ CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)CH_2OH\end{matrix}$

Kp. 105—106°, D^{20}. 0,8025, n_D^{20} = 1,4501, das bei der Oxydation mit 1%iger eiskalter $KMnO_4$-Lsg. neben SS. und Cyklohexanon den *Glykol* VIII., Kristalle (aus Ä. + wenig Methylalkohol), F. 76—77°, sll. in Chlf. und A., ll. in sd. W., wl. in Ä., liefert. Wird ein Gewichtsteil dieses Glykols in 2 Tln. W. gel., die Lsg. mit dem gleichen Volumen verd. H_2SO_4 versetzt u. sofort der Dampfdest. unterworfen, so geht *Hexahydrobenzaldehyd* als ein in W. sl. Öl über, das aber so zur Polymerisation neigt, daß die Ausbeute infolge der gleichzeitig entstehenden hochsd., mit Wasserdampf aber ebenfalls flüchtigen Prodd., darunter der bimolekulare Aldehyd, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{11}. 150—155°, erheblich leidet. Der aus dem Semicarbazon, F. 167—168°, regenerierte Aldehyd geht bei gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge zwischen 161 und 163° über, D^{19}. 0,9263, n_D^{19} = 1,4495; seine Kondensationsfähigkeit ist ebenso groß wie die des Benzaldehyds; so liefert er z. B. zu 2 Mol. mit 1 Mol. Cyklohexanon in alkoh. Lsg. bei Ggw. einiger Tropfen NaOH das *Dihexahydrobenzylidencyklohexanon* IX., Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 89 bis 90°, die im Gegensatz zu dem analogen Kondensationsprod. aus Benzaldehyd u. Cyklohexanon fast farblos sind. Mit Phenylhydrazin kondensiert sich Hexahydrobenzaldehyd zu einer aus verd. Methylalkohol kristallisierenden, an der Luft schnell verschmierenden Verb.; leitet man in eine äth. Lsg. des Hexahydrobenzaldehyds NH_3, so kristallisiert nach einiger Zeit eine N-haltige, sauerstofffreie *Verb.* $C_7H_{12}NH$, Prismen, F. 104—105° (Zers.), aus. Beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 oder noch schneller mit konz. HCl verwandelt sich der Hexahydrobenzaldehyd in eine poly-

mere Modifikation, Nadeln (aus Essigester), F. 195—196°, nach einmaligem Erstarren 202—203°, swl. in A., etwas reichlicher in Ä.

Das *Nitrosochlorid des Methencyklohexans*, $(C_7H_{12}\cdot NOCl)_2$ (Ausbeute etwa 45%), setzt sich mit Piperidin zum *Nitrolpiperidid*, $C_7H_{12}NO\cdot NC_5H_{10}$, F. 127°, um und liefert bei Abspaltung von HCl das dickfl. *Oxim* $C_7H_{10}:NOH$, aus dem man bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 *Cyklohexenaldehyd* (*Δ^1-Tetrahydrobenzaldehyd*) X. als bittermandelölähnlich riechendes Öl erhält; Semicarbazon, F. 212—213°. Durch Oxydation mit Ag_2O entsteht aus dem Aldehyd die schon bekannte *Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure*.

IX. $C_6H_{11}\cdot HC:\overset{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{\overset{|}{C}}—CO—\overset{|}{C}:CH\cdot C_6H_{11}$ X. $\overset{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{\overset{|}{CH_2}\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CHO}$

2. Derivate des 1,2-(α-)Methylcyklohexanons, mitbearbeitet von **Erich Beschke**. *1,2-Methylcyklohexanolessigester* liefert beim Verseifen *1,2-Methylhexanolessigsäure*, Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 67—68°, beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 160—170° *1,2-Methylcyklohexenessigester*; die aus letzterem darstellbare *Methylcyklohexenessigsäure* ist fl. und gibt beim Destillieren *1,2-Methenmethylcyklohexan* XI., Kp. 122—125°, D^{23}. 0,808, n_D^{22} = 1,4516. Bei der Oxydation des KW-stoffs mit $KMnO_4$ entsteht neben 1,2-Methylhexanon der entsprechende *Glykol*, F. 59—60°, aus dem durch Zers. mit verd. S. *Hexahydro-o-tolylaldehyd* XII. erhalten wird; Semicarbazon, Kristalle (aus sd. W.), F. 136—137°.

Das durch HCl-Abspaltung aus dem festen Nitrosochlorid des 1,2-Methenmethylcyklohexans dargestellte Oxim gibt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 den zugehörigen, nach Bittermandelöl riechenden *Δ^1-Tetrahydro-o-tolylaldehyd* XIII.; Semicarbazon, F. 208—212°.

XI. $\overset{CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3}{\overset{|}{CH_2}\cdot CH_2\cdot\overset{|}{C}:CH_2}$ XII. $\overset{CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3}{\overset{|}{CH_2}\cdot CH_2\cdot\overset{|}{C}H\cdot CHO}$ XIII. $\overset{CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3}{\overset{|}{CH_2}\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CHO}$

3. Derivate des aktiven 1,3-(β-)Methylcyklohexanons (aus Pulegon). Der schon früher beschriebenen (LIEBIGs Ann. **314**. 154; C. **1901**. I. 390) *Methylcyklohexenessigsäure* kommt, nach ihrem Verhalten bei der Destillation, Formel XIV. zu; ihr aus dem Chlorid durch Umsetzung mit NH_3 oder aus dem NH_4-Salze durch Erhitzen erhältliches *Amid* schmilzt höher als früher (a. a. O.) gefunden, nämlich bei 153—154°. Aus dem Amid entsteht beim Erwärmen mit P_2O_5 das benzonitrilähnlich riechende *Nitril*, $C_8H_{13}\cdot CN$, Kp. 230—234°, Kp_{10}. 108—112°. Methylcyklohexenessigsäure addiert in Chloroform- oder Eisessiglsg. zwei Atome Brom und das *Dibromid*, $C_9H_{14}O_2Br_2$, F. 127—129°, löst sich in Alkalicarbonatlsg. zunächst klar auf, liefert aber beim Erwärmen einen monobromierten, ungesättigten KW-stoff.

Methen-(1-)methyl-(3-)cyklohexan (XV.). B. aus Methylcyklohexenessigsäure bei langsamem Destillieren; Kp. 123—124°, D^{18}. 0,797, D^{20}. 0,794, n_D^{18} = 1,4466, n_D^{20} = 1,4461; $[\alpha]_D$ = —29°, in alkoh. Lsg. (p = 14,421, t = 15°), $[\alpha]_D$ = —30,22°. Aus dem daraus durch Oxydation entstehenden *Glykol*, sehr zähfl. M., Kp_{35}. 150 bis 153°, bildet sich bei Einw. verd. Säure *Hexahydro-m-tolylaldehyd*, dessen Semicarbazon, F. 158—160°, aus sd. W. umkristallisiert werden kann.

Das in einer Ausbeute von nur 15—20% entstehende *Nitrosochlorid des Methen-(1-)methyl-(3-)cyklohexans*, $(C_8H_{14}\cdot NOCl)_2$, setzt sich mit Piperidin zum *Nitrolpiperidid*, $C_8H_{14}NO\cdot NC_5H_{10}$, F. 136—137°, um; beim Erwärmen mit alkoh. KOH liefert es das

XIV. $\overset{CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}{\overset{|}{CH_2}—CH_2—\overset{|}{C}:CH\cdot CO_2H}$ XV. $\overset{CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}{\overset{|}{CH_2}—CH_2—\overset{|}{C}:CH_2}$ XVI. $\overset{CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}{\overset{|}{CH_2}——CH:\overset{|}{C}\cdot CHO}$

Oxim des Δ^1-Tetrahydro-m-tolylaldehyds (XVI.). Das Semicarbazon dieses Aldehyds schm. bei 206—207°.

4. Derivate des 1,4-(γ-)Methylcyklohexanons, mitbearbeitet von **Edgar Evans**. Je 1 Mol. 1,4-Methylcyklohexanon und Bromessigester geben nach Verdünnen mit dem vierfachen Vol. Bzl. mit einem Atom Zink den *1,4-Methylcyklohexanolessigester;* die zugehörige Säure wird beim Umkristallisieren aus verd. A. oder viel sd. W. in zwei Formen, F. 139,5—140,5° (Hauptmenge), und 88—90°, erhalten. Die aus dem ungesättigten Ester entstehende *1,4-Methylcyklohexenessigsäure*, F. 42—43°, Kp_{14}. 137—138°, zerfällt bei der Dest. in CO_2 und *Methen-(1-)methyl-(4-)cyklohexan* (XVII.), Kp. 122—123°, D^{22}. 0,7925, n_D^{22} = 1,4446; letzteres liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ den *Glykol*, $C_8H_{16}O_2$, F. 87—88°, aus dem bei Einw. von verd. SS. nur wenig *Hexahydro-p-tolylaldehyd* (XVIII.) neben einem leicht flüchtigen, wahrscheinlich ungesättigten A. u. hauptsächlich hochsd. Kondensationsprodd. entstehen. Das aus W. umkristallisierte Semicarbazon des Aldehyds schm. bei 154—156°.

Das sich nicht besonders reichlich bildende *Nitrosochlorid des 1,4-Methenmethylcyklohexans* liefert ein *Nitrolpiperidid* vom F. 134—135°, und bei HCl-Abspaltung das *Oxim des Δ^1-Tetrahydro-p-tolylaldehyds* (XIX.); der aus dem Oxim gewonnene

XVII. $H_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot C : CH_2$

XVIII. $H_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CHO$

XIX. $H_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH : C\cdot CHO$

Aldehyd riecht ähnlich wie Benzaldehyd und gibt leicht ein Semicarbazon, F. 192 bis 194°. (LIEBIGs Ann. **347**. 316—46. 29/6. [10/3.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Über die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyklische Aldehyde.* Vergl. vorstehendes Ref. Ergänzend ist hinzuzufügen, daſs Vf. gemeinsam mit **H. Köhler** auch das *Methencykloheptan* (I.), Kp. 138—140°, D^{20}. 0,824, n_D^{20} = 1,4611, dargestellt hat. Der daraus erhältliche *Glykol* (II.), F. 50—51°, Kp_{16}. 135—140°, liefert beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 neben hochsd. Kondensationsprodd. *Suberanaldehyd*, $C_8H_{14}O$, F. des Semicarbazons 153—154°.

Das *Nitrosochlorid des Methencykloheptans* entsteht in mäſsiger Ausbeute und gibt bei der HCl-Abspaltung ein fl. Oxim, das beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 den *Aldehyd* (III.), F. des Semicarbazons 203—204°, liefert. Durch Oxydation mit

I. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ > $C : CH_2$

II. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ > $C(OH)CH_2OH$

III. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH$ > $C\cdot CHO$

Ag_2O geht dieser Aldehyd in bei 50—51° schm. *Suberencarbonsäure* über. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 74—80. [17/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

Ludwig Gattermann, *Synthesen aromatischer Aldehyde.* 1. Abhandlung. Vf. hat drei neue Synthesen aromatischer Aldehyde ausgearbeitet: I. die Kohlenoxydmethode, II. die Blausäuremethode, III. Synthesen aus Organomagnesiumverbb., und zwar a) mit Ameisensäureester, b) mit Äthoxymethylenanilin.

Die Kohlenoxydmethode, welche auf aromatische KW-stoffe anwendbar ist, besteht darin, daſs man auf letztere bei Ggw. von $AlCl_3$ und Cu_2Cl_2 ein Gemisch von CO und HCl einwirken läſst. Letztere beiden reagieren hierbei wie das Chlorid der Ameisensäure:

$$CH_3\cdot C_6H_5 + Cl\cdot CHO = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO + HCl.$$

Die Blausäuremethode dient dazu, in Phenole und Phenoläther die Aldehydgruppe einzuführen. Man läßt auf genannte Körper HCN und HCl einwirken, in gewissen Fällen unter Anwendung von $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel; es bilden sich zunächst Aldime, welche durch verd. SS. leicht in Aldehyde übergeführt werden:

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5 + Cl \cdot CH : NH = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : NH + HCl;$$
$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : NH + H_2O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + NH_3.$$

Läßt man auf Organomagnesiumverbb. Ameisensäureäther einwirken, so vollzieht sich die folgende Reaktion:

$$R \cdot MgBr + HO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 = R \cdot CHO + C_2H_5 \cdot O \cdot MgBr.$$

An Stelle des Ameisensäureesters kann man auch Äthoxymethylenanilin verwenden; es entstehen dann die Anile der Aldehyde; durch Erhitzen mit verd. SS. erhält man daraus die Aldehyde selbst:

$$R \cdot MgBr + C_2H_5 \cdot O \cdot CH : N \cdot C_6H_5 = R \cdot CH : N \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot O \cdot MgBr;$$
$$R \cdot CH : N \cdot C_6H_5 + H_2O = R \cdot CHO + C_6H_5 \cdot NH_2.$$

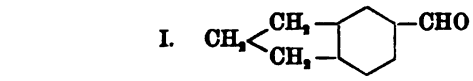
Die Rk. mit Organomagnesiumverbb. ist bisher auf Halogenderivate von aromatischen KW-stoffen und von Thiophenoläthern angewandt worden.

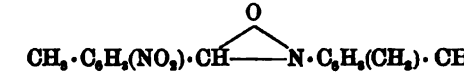
I. Die Kohlenoxydmethode. Nach diesem Verf. sind bisher folgende Aldehyde dargestellt worden: *Benzaldehyd*, *p-Tolylaldehyd*, *o-Xylylaldehyd*, $(CH_3)_2^{1,2} \cdot C_6H_3(CHO)^4$, *m-Xylylaldehyd*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CHO)^4$, *Mesitylaldehyd*, *Pseudocumylaldehyd*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CHO)^5$, *Cuminol*, $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_4(CHO)^1$, *Diphenylaldehyd*, $(C_6H_5)^4C_6H_4(CHO)^1$, und *Hydrindenaldehyd* (Formel I.). Es bildet sich stets nur ein einziger Aldehyd, und zwar tritt die Aldehydgruppe in p-Stellung zu einer Seitenkette. Bei Bzl. versagt die Rk. unter Anwendung von $AlCl_3$. Es ist daher möglich, Bzl. in gewissen Fällen als Verdünnungsmittel bei dem Verf. zu gebrauchen. Wendet man bei Bzl. $AlBr_3$ als Kondensationsmittel an, so bildet sich in glatter Rk. Benzaldehyd. Zur Ausführung der Rk. versetzt man den zu verarbeitenden KW-stoff (event. unter Verdünnung mit Bzl.) mit pulverisiertem (frisch dargestelltem) $AlCl_3$ und mit Cu_2Cl_2. Dann leitet man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur bis 50° (je nach dem verarbeiteten Material) CO und HCl ein, wobei man den CO-Strom etwa doppelt so stark stellt, wie denjenigen der HCl. Das Ende der Rk., welches bei Anwendung von 50 g KW-stoff in 4—8 Stdn. erreicht ist, erkennt man am Dickflüssigwerden der Masse. Man zersetzt dann mit Eis und destilliert mit Dampf.

Bei Bearbeitung der aromatischen Aldehyde fand Vf., daß die Benzidinderivate derselben $R \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot R$ die Erscheinung der „fließenden Kristalle" zeigen. So schmilzt *Dibenzylidenbenzidin*, $(C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4—)_2$, scharf bei 234° zu einer trüben Fl., welche bei 260° plötzlich klar wird.

p-Tolylaldehyd, $(CH_3)^1C_6H_4(CHO)^4$, wurde in einer Ausbeute von 22 g aus 30 g Toluol erhalten. Sein *Benzidinderivat*, $C_{28}H_{24}N_2$, schm. bei 230° trübe und wird erst oberhalb des Kp. der H_2SO_4 plötzlich klar. Sein *Azin*, $C_{16}H_{16}N_2$, bildet gelbe Blätter, F. 158°, sein *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2$, farblose Blätter, F. 112—113°. Aus p-Tolylaldehyd und PCl_5 wurde bei Wasserbadtemperatur *p-Methylbenzalchlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, dargestellt, farblose Nadeln, F. 47°. — Nitriert man p-Tolylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. KNO_3 + überschüssiger H_2SO_4, so entsteht *2-Nitro-p-tolylaldehyd*, $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2(CHO)^4$, hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 48—49°, ll. in k. Ä. Bei Einw. von 50 g rauchender HNO_3 + 100 g H_2SO_4 auf 10 g p-Tolylaldehyd entsteht neben dem 2-Nitroaldehyd der *2,6-Dinitro-p-tolylaldehyd*, $(CH_3)^1C_6H_2(NO_2)_2^{2,6}(CHO)^4$, Nadeln, F. 109°, wl. in k. A. Reduziert man 4 g 2-Nitro-p-

tolylaldehyd, gel. in 20 g Eg. u. 50 g H_2SO_4 auf elektrolytischem Wege (5—6 Volt, 1,2 Amp., 8 Stdn.), so entsteht die *Verb.* $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (s. Formel II.), gelbe Kristalle

I. 

II. 

(aus Bzl.), F. 168°. Wird diese Verb. mit $FeCl_3$ oxydiert, so entsteht *2-Nitroso-p-tolylaldehyd*, $(CH_3)^1C_6H_3(NO)^2(CHO)^4$, silberweiße Nadeln (aus A.), F. 128°. Durch Nitrieren von 20 g p-Methylbenzalchlorid mit 25 g KNO_3 u. 120 g H_2SO_4 entsteht *2,6-Dinitro-p-methylbenzalchlorid*, $(CH_3)^1C_6H_2(NO_2)_2^{2,6}(CHCl_2)^4$, farblose Nadeln, F. 90°, welches in den 2,6-Dinitroaldehyd überführbar ist. — Aus p-Tolylaldehyd, Essigester u. Na wurde *p-Methylzimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_2$ (Öl, Kp. 278°), dargestellt. Das hieraus erhältliche Dibromid, *p-Methyldibromhydrozimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_2Br_2$ (Prismen aus A., F. 76,5°), liefert bei kurzer Einw. von h. alkoh. Kalilauge *p-Methylmonobromzimtsäure*, $C_{10}H_9O_2Br$ (Nadeln aus A., F. 192°), bei 8-stünd. Kochen damit aber *p-Tolylpropiolsäure*, $C_{10}H_8O_2$, Prismen aus W. oder Bzl., F. 148°. Hieraus läßt sich durch Erhitzen mit Anilin CO_2 abspalten, und man erhält *p-Tolylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$, Kristalle, F. 23°, Kp. 168°. — *p-Methyldibromhydrozimtsäure*, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, welche aus ihrem Ester durch Verseifen nicht erhältlich ist, entsteht aus p-Methylzimtsäure und Br in CS_2 und kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 192°. — Wenn man den p-Methylzimtsäureäthylester (5 g) mit einer Mischung von rauch. HNO_3 (2 g) und konz. H_2SO_4 (5 g) nitriert, so entsteht der *2-Nitro-p-methylzimtsäureäthylester*, $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2(CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)^4$, gelbe Blätter aus A., F. 97°; die durch Verseifung erhältliche *2-Nitro-p-methylzimtsäure*, $C_{10}H_9O_4N$, bildet gelbe Blättchen, F. 173,5°. — Das aus p-Tolylaldehyd und Aceton darstellbare *p-Tolylidenaceton*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, bildet gelbliche, hexagonale Kristalle, F. 34°, Kp_{15}. 142—145°, sll. in organischen Mitteln. Das zugehörige *Oxim*, $C_{11}H_{13}ON$, kristallisiert aus A. in farblosen Blättern, F. 126°; das *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}ON_3$, bildet farblose Nadeln, die sich am Licht gelb färben und bei 202° schm.; das *Azin*, $C_{22}H_{24}N_2$, bildet gelbe Nadeln, F. 190°, das *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}N_2$, gelbe Nadeln, F. 154°. Erhitzt man letzteres über den F., so erfolgt Umlagerung zu *Methylphenyltolylpyrazolin*, $C_{17}H_{18}N_2$, farblose Nadeln, F. 112°. Durch Nitrieren von p-Tolylidenaceton mit KNO_3 in H_2SO_4 entsteht *2-Nitro-p-tolylidenaceton*, $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2(CH : CH \cdot CO \cdot CH_3)^4$, farblose Nadeln (aus A.), F. 88—89°. Durch Kondensation von p-Tolylidenaceton mit Aceton wurde *Ditolylidenaceton*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2CO$, dargestellt, gelbliche Nadeln aus A., F. 175°; es gibt mit HCl in Ä. ein rotes, gegen W. unbeständiges Bishydrochlorid. — *p-p-Dimethylbenzoin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht aus p-Tolylaldehyd beim Erwärmen mit alkoh. KCN; es bildet gelbliche, trikline Säulen, F. 87—88°. Es wurde zu Dimethylbenzil oxydiert u. hieraus durch Erhitzen mit Kalilauge *p-p-Dimethylbenzilsäure*, $C_{16}H_{16}O_3$, gewonnen; farblose Nadeln (aus W.), F. 131°. Das *Anhydrid* dieser S., $C_{32}H_{30}O_5$, kristallisiert aus A. in Prismen, F. 164°. — *Hydrotolylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, entsteht beim Einleiten von 13 g NH_3 in die Lsg. von 20 g p-Tolylaldehyd in 70 g absol. A., weiße Nadeln, F. 92°. Durch 3—4-stünd. Erhitzen auf 130—140° wird es in *Trimethylamarin*, $C_{24}H_{24}N_2$, übergeführt. Dieses bildet farblose Nadeln, F. 127°, unl. in W., wl. in Ä., leichter in Aceton, A., Bzl.; beim Erwärmen mit alkoh. Kali leuchtet es im Dunkeln. Chlorhydrat, $C_{24}H_{25}N_2Cl$, Nadeln, F. 295°, wl. in W. Ag-Salz, $Ag \cdot C_{24}H_{23}N_2$, unl. amorpher Nd. — *Nitrosoderivat*, $C_{24}H_{23}ON_3$, gelbliche Kristalle, F. 147°. Wird Hydrotolylamid in einer Retorte bis zur Beendigung der eintretenden Rk. erhitzt, so entsteht *Dimethylstilben*, ein *polymeres Tolunitril*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$, vom F. 260°, und *Trimethyllophin*, $C_{24}H_{22}N_2$; letzteres bildet Nadeln, F. 234°, unl. in W., wl. in Ä., leichter l. in A., Bzl., Ace-

ton; mit alkoh. Kali erwärmt, leuchtet es im Dunkeln; sein Acetat kristallisiert aus Essigsäure in Oktaedern, F. 97°.

o-Xylylaldehyd, $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(CHO)^4$. B. aus 50 g o-Xylol, 8 g Cu_2Cl_2, 75 g $AlCl_3$ durch 7—8-stünd. Einw. von CO + HCl bei 35°. — *Oxim*, $C_9H_{11}ON$, farblose Nadeln, F. 69°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}N_2$, gelbe Blätter, F. 132°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_2$, farblose Kristalle, F. 96°. — *Bensidinderivat*, $C_{30}H_{28}N_2$, gelbe Blätter, schm. bei 158° zu einer trüben Fl., die oberhalb 250° plötzlich klar wird. — *Trithioxylylaldehyd*, $C_{27}H_{30}S_3$. B. beim Einleiten von H_2S in eine mit HCl versetzte alkoh. Lsg. des Xylylaldehyds. Farblose Kristalle aus Chlf., F. 147°. — *Dimethylmandelsäure*, $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3[CH(OH)\cdot CO_2H]^4$, farblose Blätter aus Bzl., F. 105°. — *Dimethylzimtsäure*, $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(CH:CH\cdot CO_2H)^4$. B. durch Kondensation von Xylylidenanilin mit Malonsäure und Erhitzen des Reaktionsprod. mit HCl. Nadeln aus Bzl., F. 142°. Der *Äthylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, aus Xylylaldehyd, Essigester und Na dargestellt, ist eine Fl. vom Kp_{12}. 180—185°. — *Xylilidenaceton*, $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(CH:CH\cdot CO\cdot CH_3)^4$, Kristalle aus Ä., F. 40°, Kp_{20}. 172°. Das zugehörige *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, bildet Nadeln, F. 207°.

m-Xylylaldehyd, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CHO)^4$. B. aus 30 g m-Xylol, 45 g $AlCl_3$, 4 g Cu_2Cl_2 durch 4—5-stdg. Einleiten von CO + HCl bei 40—50°. Öl. Kp. 216—218°. — *Oxim*, $C_9H_{11}ON$, Prismen, F. 88°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}N_2$, gelbe Nadeln aus A. F. 118°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_2$, farblose Blätter, F. 88°. — *6-Nitro-m-xylylaldehyd*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NO_2)^6(CHO)^4$, gelbliche Nadeln, F. 81°. — *Dimethylmandelsäure*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3[CH(OH)\cdot CO_2H]^4$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 119°. — *Dimethylzimtsäure*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CH:CH\cdot CO_2H)^4$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 181°. — *Dimethylhydrozimtsäure*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)^4$. B. aus Dimethylzimtsäure und Na-Amalgam. Blätter aus Bzl., F. 108°. — *Xylylidenaceton*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CH:CH\cdot CO\cdot CH_3)^4$, gelbliche Kristalle, F. 32°, Kp_{10}. 145—148°. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, weiße Nadeln, F. 227°

p-Xylol liefert bei der Behandlung mit CO + HCl nicht p-Xylylaldehyd, sondern infolge Verschiebung einer Methylgruppe *m-Xylylaldehyd*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CHO)^4$.

Mesitylaldehyd, $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CHO)^2$. B. aus 30 g Mesitylen, 50 g $AlCl_3$, 3 g Cu_2Cl_2 bei 8-stdg. Behandlung mit CO + HCl bei 50°. Kp. 237°.

Pseudocumylaldehyd, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CHO)^5$. B. aus 20 g Pseudocumol, gel. in 10 g Bzl., 75 g $AlCl_3$ u. 8 g Cu_2Cl_2 durch Einw. von CO + HCl unter Eiskühlung. Blätter aus A. F. 42°, Kp. 243°. Färbt sich am Licht gelb und wird im Dunkeln wieder farblos. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}ON$, Nadeln, F. 102°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}N_2$, gelbe Kristalle, F. 180°. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2$, farblose Blätter, F. 127°. — *Trimethylmandelsäure*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2[CH(OH)\cdot CO_2H]^5$, Nadeln aus Bzl., F. 138°. — *6-Nitropseudocumylaldehyd*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^6(CHO)^5$. B. durch Nitrieren mit der theoretischen Menge KNO_3 in H_2SO_4 bei —5 bis —10°; farblose Blätter, F. 142°, liefert mit Aceton + Kali in A. *Hexamethylindigo*, $C_{32}H_{22}O_2N_2$ (violette Nadeln aus Anilin). Neben dem 6-Nitroaldehyd bildet sich *3-Nitropseudocumylaldehyd*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^3(CHO)^5$, farblose Nadeln, F. 128°. — *3,6-Dinitropseudocumylaldehyd*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. B. durch Nitrieren des 6-Nitroaldehyds. Farblose Nadeln, F. 175°. — *6-Aminopseudocumylaldehyd*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_4(NH_2)^6(CHO)^5$. B. durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. mit $FeCl_3$ + NH_3. Gelblichgrüne Blätter aus A. F. 102—103°. — *6-Oxypseudocumylaldehyd*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(OH)^6(CHO)^5$. B. aus dem Aminoaldehyd durch Diazotieren und Verkochen. Blätter aus A. F. 78 bis 79°. — *6-Nitrodurylsäure*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^6(CO_2H)^5$. B. aus dem entsprechenden Aldehyd durch $KMnO_4$. Farblose Nadeln aus A. F. 192—193°. — *6-Nitropseudocumylzimtsäure*, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^6(CH:CH\cdot CO_2H)^5$. Gelbliche Blätter, F. 186—187°.

Cuminol, $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_4(CHO)^1$. B. aus 30 g Cumol 30 g Bzl., 45 g $AlCl_3$ u.

4 g Cu_2Cl_2 mit CO + HCl bei 30°; Reaktionsdauer 4 Stunden. Der synthetische Aldehyd riecht nicht nach Kümmelöl. Kp. 237°. — *Azin*, $C_{30}H_{24}N_2$. Gelbe Nadeln. F. 118°.

p-Diphenylaldehyd, $(C_6H_5)^4C_6H_4(CHO)^1$. B. aus 10 g Diphenyl, 40 g Bzl., 15 g $AlCl_3$, 2 g Cu_2Cl_2 mit CO + HCl bei 15—40°; Reaktionsdauer 6—8 Stdn. Farblose Blätter, F. 60—61°. Liefert mit HJ + P *p-Methyldiphenyl*, $C_{13}H_{12}$, farblose Blätter, F. 47—48°. — *Oxim des p-Diphenylaldehyds*, $C_{13}H_{11}ON$, farblose Nadeln aus A. F. 149—150°. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{16}N_2$, gelbliche Nadeln, F. 188 bis 189°. — *Anilid*, $C_{19}H_{15}N$, farblose Blätter, F. 150—151°.

Zur Darst. von *Hydrinden* empfiehlt Vf. folgendes Verf. Man trägt in eine sd. Lsg. von 30 g Inden in 120 g 95%igen A. 90 g Na ein, wobei durch weiteres Hinzufügen von A. die M. fl. erhalten wird. Die Rk. muſs möglichst lebhaft verlaufen. Nachdem alles Na eingetragen, wird die Rk. durch weiteren Zusatz von A. zu Ende geführt. Im ganzen werden 400—500 g A. verbraucht, wenn die letzten Anteile durch W. auf ca. 80% verd. werden. Das Hydrinden wird durch Dampf abdestilliert. Aus 10 g Hydrinden, 40 g Bzl., 16 g $AlCl_3$ und 4 g Cu_2Cl_2 wurde mit CO + HCl bei gewöhnlicher Temperatur (Reaktionsdauer 5 Stunden) *Hydrindenaldehyd* (s. Formel I.) dargestellt. Öl. Kp. 255—257°, schwerer als W., riecht nach Benzaldehyd. — *Oxim*, $C_{10}H_{11}ON$, farblose Blätter, F. 65°. — *Anilid*, $C_{16}H_{15}N$, farblose Nadeln, F. 85°. — *Azin*, $C_{20}H_{20}N_2$, gelbe Nadeln aus Essigsäure. F. 162°. — *p-Hydrindencarbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_2$. B. aus dem Aldehyd durch Oxydation an der Luft. Prismen aus W. F. 177°, ll. in A. (Liebigs Ann. **347**. 347—86. 9/6. [10/3.])

Prager.

A. Conduché, *Über eine neue Reaktion der Aldehyde: Einwirkung von Oxyharnstoff auf Benzaldehyd und die Eigenschaften des Benzalcarbamidoxims.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. I. 818.) Nachzutragen und zu berichtigen ist folgendes. Zur Darst. des *Benzalcarbamidoxims*, $C_6H_5 \cdot \overbrace{CH \cdot O \cdot N}^{} \cdot CO \cdot NH_2$, löst man 15 g Hydroxylaminchlorhydrat in 300 ccm W., kühlt die Lsg. auf —10° ab, setzt allmählich unter Eiskühlung eine Lsg. von 120 g Kaliumcyanat in 300 ccm W. und sodann auf einmal 110 g käuflichen Benzaldehyds hinzu und überläſst die M. einige Tage der freiwilligen Kristallisation. Nadeln aus Bzl., F. 124° unter beginnender Zers., zl. in h. Bzl., swl. in k. Bzl. (zu etwa 0,2%), ll. in h. A., l. in Aceton, Eg., Pyridin und h. W., fast unl. in Ä. u. k. W.; 100 ccm alkoh. Lsg. enthalten bei 78° 58 g, bei 13° 5 g. Die Rk. gibt bei Verwendung von reinem Aldehyd nur mäſsige Ausbeuten, recht gute dagegen, wenn zugleich mit dem Aldehyd etwas HNO_3 zugesetzt wird.

Konz. wss. HCl von 23° Bé. spaltet das Benzalcarbamidoxim in der Kälte, verd. wss. HCl in der Wärme in NH_4Cl u. Benzonitril gemäſs der Gleichung:

$$C_9H_8O_2N_2 + HCl = CO_2 + NH_4Cl + C_6H_5CN.$$

Wss. und alkoh. Alkalilaugen, Barytwasser und Natriumäthylat zerlegen den Körper in Cyanat und α-Benzaldoxim. — Äquimolekulare Mengen von α-Benzaldoxim und Kaliumcyanat reagieren in Ggw. von HCl nicht aufeinander, dagegen tritt in Ggw. von HNO_3 B. von Benzalcarbamidoxim ein. β-Benzaldoximchlorhydrat bildet bei der Einw. von Kaliumcyanat fast augenblicklich das gleiche Benzalcarbamidoxim. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 418—30. 5—20/5.)

Düsterbehn.

A. Conduché, *Einwirkung von Wasser auf das Benzalcarbamidoxim.* Wss. Lsgg. des Benzalcarbamidoxims zers. sich beim Erhitzen auf 100, 120 oder 150° in Benzonitril, α-Benzaldoxim, Benzamid, Harnstoff und CO_2. Das Mengenverhältnis dieser Verbb. wechselt mit der Temperatur; Benzonitril und Benzamid entstehen

in beträchtlicher Menge erst bei Temperaturen oberhalb 100°. Die B. dieser Verbb. erklärt sich am besten durch eine voraufgehende Spaltung des Benzalcarbamidoxims:

$$C_6H_5\cdot\overline{CH\cdot O\cdot N}\cdot CO\cdot NH_2 + H_2O = CONH + C_6H_5\cdot CHOH\cdot NHOH,$$

und eine darauffolgende Zers. der beiden Spaltungsprodd.:

$$2\,CONH + H_2O = CO_2 + CO(NH_2)_2;$$
$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot NHOH = H_2O + C_6H_5\cdot CH:NOH;$$
$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot NHOH = H_2O + C_6H_5\cdot C(OH):NH;$$
$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot NHOH = 2\,H_2O + C_6H_5\cdot CN.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 431—35. 5—20/5. Chem. Lab. d. École norm. sup.) DÜSTERBEHN.

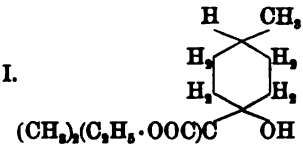
Th. Panzer, *Über Latschinoffs Cholekampfersäure.* Bei der Oxydation der Cholsäure mit NHO_3 erhielt Vf. eine im W. swl. leicht kristallisierende S. von der Zus. $C_{14}H_{22}O_6$, die in ihren Eigenschaften mit denen der *Cholekampfersäure von Latschinoff* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1518 u. **13**. 1052) übereinstimmt, u. deren Abbauprodd. Vf. weiterhin untersucht hat. Darst. der Cholekampfersäure. 250 g nach MYLIUS dargestellte Cholsäure wurden in mehreren Portionen in 1250 ccm HNO_3 (D. 1,4) eingetragen, wobei unter lebhafter Rk. die Cholsäure in Lsg. ging. Die Fl. wurde nun bis Aufhören der Gasentw. (5 Stdn.) auf dem Wasserbade erwärmt, die ausgeschiedene weiße M. abfiltriert, mit $^1/_4$ l. eiskalter HNO_3 gewaschen und in (ca. 30 l) sd. W., bis auf einige große Öltropfen, gel. Das wss. Filtrat schied beim Erkalten einen dichten, aus farblosen langen, seidenglänzenden, oft in Büscheln gruppierten Nädelchen bestehenden Rasen ab, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus h. W. (je 25—30 l) gereinigt wurde. Ausbeute 6,4% der angewendeten Cholsäure. — Unl. in k., wl. in h. W., ll. in nicht zu konz., etwa 80% A., spurenweise in Ä., gut in Eg., wl. in k. Essigsäureanhydrid, unl. in Bzl. u. PAe. sehr ll. in verd. KOH, NaOH, NH_4. Bräunt sich bei 270°, schm. bei 286° unter Aufschäumen. 1 Teil Cholekampfersäure löst sich in rund 10000 Teilen W. von 20°. — Bei 110° erfolgt schon eine teilweise Zers. Die Substanz besitzt ausgesprochenen sauren Charakter und enthält außer in Carboxylgruppen keinen anderen Sauerstoff. Die mit Lauge genau neutralisierte Lsg. der S. wird gefällt durch $AgNO_3$, $PbNO_3$, $CuSO_4$, die Ndd. sind amorph. Die Lsg. wird nicht gefällt durch $BaCl_2$, $CaCl_2$. Die wss. Lsg. der S., mit Bleiessig versetzt, gibt weißen, amorphen, in h. W. unl. Nd. Essigsaures Cu fällt die wss. Lsg. nicht. — Kochen der wss. Lsg. mit essigsaurem Ag lieferte weißen, flockigen, z. T. aus mkr. kleinen Nädelchen bestehenden Nd. mit 47,08% Ag und besteht aus einem Gemenge saurer Salze. Molekulargewicht (mittels Gefrierpunktserniedrigung in Eg.) 256. Zus. C 58,32 u. 58,47%, H 7,61 u. 7,59%. Eine doppelte Bindung besteht nicht. Gegen Reagenzien, namentlich Oxydationsmittel ist die S. recht resistent. Löst sich in konz. H_2SO_4 zu einer farblosen Fl. auf und scheidet sich aus der Lsg. nach Zusatz von W. unverändert aus. — Zur Darst. *eines KW-stoffes durch Abspaltung von CO_2* aus der Cholekampfersäure, wurden 5 g derselben mit 25 g Natronkalk innig gemischt und in einer evakuierten, zugeschmolzenen Röhre erhitzt, wobei eine ölige Fl. gewonnen wurde. Das durch fraktionierte Dest. gereinigte Prod. (0,7 g) destilliert konstant bei 227° (unkorr.), fluoresziert schwach gelbgrünlich, Geruch teils an Petroleum, teils an Xylol erinnernd. Zus. C 88,72%, H 10,93% Mol.-Gew. 146,5 entsprechend $C_{11}H_{16}$. Addiert kein Brom. Die Entstehung des KW-stoffes aus der Cholekampfersäure vollzieht sich nach der Gleichung $C_{14}H_{22}O_6 + 6\,NaOH = C_{11}H_{16} + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O + 3\,H_2$. Die Tatsachen sprechen dafür, daß in der Cholekampfersäure ein sechsfach hydrierter Benzolring vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 192—204. 21/7. [25/5.] Wien. Univ.-Lab. für mediz. Chemie.) RONA.

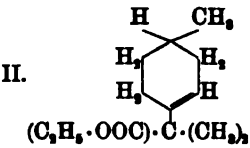
Oliviero, *Reduktion der Zimtsäure zu Cinnamen durch die Mucedineen.* Die von Aspergillus niger und Penicillium glaucum ausgeschiedenen Enzyme sind befähigt, Zimtsäure rasch zu Cinnamen (Styrol) zu reduzieren. Diese Wrkg. der genannten Enzyme bringt eine Erklärung für die Veränderungen, welche häufig bei stark zimtsäurehaltigen pharmazeutischen Präparaten, insbesondere bei Tolubalsamsirup, beobachtet werden und sich durch das Auftreten eines Leuchtgasgeruches zu erkennen geben. Die Reduktion von Zimtsäure kann umgekehrt auch zum Nachweis der genannten Mucedineen dienen. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 62—64. 16/7. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

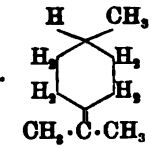
O. Wallach, *Über isomere Formen des Cyklodimethylhexylamins.* (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 73—74. — C. **1906**. II. 339.) HELLE.

P. Pfeiffer, *Die Chemie der Terpene.* Bericht über die Fortschritte von Juni 1904 bis Mai 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 291—93. 5/7. 317—22. 20/7. Zürich.) HAHN.

O. Wallach, *Über die Synthese von Menthenen.* Es gelang dem Vf., das noch unbekannte *i*-$\Delta^{4(8)}$-Menthen synthetisch darzustellen. — Durch Kondensation von 1,4-Methylcyklohexanon mit Bromisobuttersäureester u. Zn wurde der Oxyester (I.), Kp_{16}. 148—150°, dargestellt und durch Abspaltung von W. in den 1,4-Methylcyklohexenisobuttersäureester (II.), Kp_{18}. 123—126°, übergeführt. Durch Verseifung des

I. 

II. 

III. 

letzteren entsteht eine gut kristallisierende *Säure* $C_{11}H_{18}O_2$, F. 95—96°, die bei langsamer Dest. unter Abspaltung von CO_2 und Verschiebung der Doppelbindung statt des erwarteten *i*-Δ^3-Menthens das noch unbekannte *i*-$\Delta^{4(8)}$-*Menthen* (*Dihydroterpinolen*) (III.), Kp. der Hauptmenge 172—174°, D. 0,831, n_D = 1,4647, liefert. Aus diesem entsteht durch Einw. von Amylnitrit und HCl oder durch Sättigen mit HCl-Gas u. Einleiten von salpetriger S. ein tiefblau gefärbtes Öl, das nach längerer Zeit zu weißen Kristallen mit bläulichem Farbton, F. (aus absol. A.) 101—103°, erstarrt. Öl und Kristalle sind mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig und stellen höchstwahrscheinlich die mono- und die dimolekulare Form derselben *Verb.* dar. Letztere läßt sich nicht in ein Oxim überführen, liefert aber bei der Reduktion ein Menthylamin.

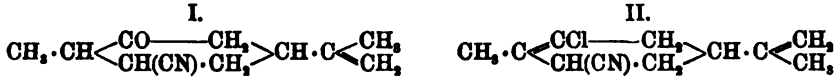
Das *i*-$\Delta^{4(8)}$-Menthen gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ reichlich 1,4-Methylcyklohexanon neben Aceton; bei mehrstündigem Kochen mit verd. H_2SO_4 lagert es sich in *i*-Δ^3-Menthen um (cf. PERKIN jun., S. 341); F. des Nitrosochlorids des letzteren 128°, Menthenonoxim, F. 66—67°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2504 bis 2505. 21/7. [10/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

O. Wallach, *Über den Isomerisationsverlauf bei Oximen.* (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 65—73. — C. **1906**. II. 340.) HELLE.

Arthur Lapworth, *Reaktionen mittels Anlagerung von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen.* V. Teil. *Cyandihydrocarvon.* Das aus *Carvon* durch Verb. mit 1 Mol. HCN entstehende Nitril (HANN u. LAPWORTH, Proceedings Chem. Soc. **20**. 54; C. **1904**. I. 1028) ist als *Cyandihydrocarvon* (I.) erkannt worden. Es

liefert bei der Hydrolyse zwei entsprechende stereoisomere Carbonsäuren. Beim Nitril und bei den beiden Säuren liefs sich das Vorhandensein einer umkehrbaren

I. II.

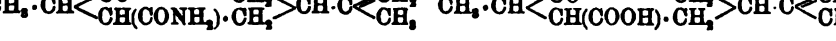


dynamischen Isomerie nachweisen. Zur Darst. des *Cyandihydrocarvons* (*1-Methyl-4-isopropenyl-6-cyancyklohexanon-2*), $C_{11}H_{15}ON$ (I.), vermischt man 15 g KCN in 35 ccm W. mit 25 g Carvon in 80 ccm A., versetzt allmählich mit 10 g Eg. und läfst 12 Stdn. stehen. Farblose Kristalle aus Bzl. oder verd. A.; F. 93,5—94,5°; $[\alpha]_D^{12} = +13{,}5°$; (0,4200 g in 25 ccm A.). Die stereoisomere Verb. konnte nicht erhalten werden, weil sie unter den vorliegenden Bedingungen anscheinend leicht in die isolierte Form umgewandelt wird, doch zeigt sich ihre Existenz darin, dafs das Drehungsvermögen der isolierten Verb. durch Zusatz einer Spur Natriumäthylat stark erhöht wird. Die Verb. löst sich unverändert in kons. H_2SO_4 u. HCl. Beim Kochen mit alkoh. KOH bei Ggw. von Ferrohydroxyd zerfällt sie in KCN und Carvon. — *Cyandihydrocarvonphenylhydrason*, $CN \cdot C_{10}H_{15} : N_2H \cdot C_6H_5$, entsteht aus den Komponenten bei 100°. Flache Nadeln aus verd. A.; F. unscharf 113—124° je nach dem Erhitzen; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Cyandihydrocarvonsemicarbason*, $CN \cdot C_{10}H_{15} : N_2H \cdot CONH_2$. Nadeln aus Methylalkohol. Beginnt bei 195° zu schm., färbt sich bei 217° dunkel und ist bei 224° völlig geschmolzen, wl. in Bzl. und Chlf., ll. in A., sll. in Eg. — *Cyandihydrocarvoxim*, $CN \cdot C_{10}H_{15} : NOH$. Flache Nadeln oder rechteckige Platten aus CCl_4 oder absol. A.; F. 169—170°; $[\alpha]_D^{17} = +14{,}2°$ (0,3974 g in 25 ccm absol. A.). *Benzoylverb.*, $CN \cdot C_{10}H_{15} : NOCO \cdot C_6H_5$. Platten aus Eg. oder Nadeln aus Bzl.; F. 177—178° unter Zers.; ll. in Eg., wl. in A.

Durch Anlagerung von Brom an das Cyandihydrocarvon in CCl_4 oder CS_2 entstehen zwei stereoisomere Dibromide, die durch fraktionierte Kristallisation aus A. und Essigester getrennt werden. — *α-Cyandihydrocarvondibromid*, $C_{11}H_{15}ONBr_2$. Farblose Nadeln aus A.; F. 146—147°; $[\alpha]_D^{18} = +29{,}0°$ (0,3970 g in 25 ccm A. — *β-Cyandihydrocarvondibromid*, $C_{11}H_{15}ONBr_2$. Aus den Mutterlaugen der vorstehenden Verb. Farblose Prismen aus A. beim Verdunsten; F. 91—92°; $[\alpha]_D^{18} = +6{,}0°$ (0,3965 g in 25 ccm A.). Erwärmt man Cyandihydrocarvon in Ä. mit der äquivalenten Menge PCl_5, verdampft den Ä. nach dem Waschen mit W. u. NaOH und erhitzt den Rückstand mit überschüssigem Chinolin auf 200° so entsteht *Chlorcyandipenten*, $C_{11}H_{14}NCl$ (II.). Farbloses Öl. Kp. 268—270°. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. Cyandihydrocarvon zurück. Bei der Oxydation von Cyandihydrocarvon konnten nur Oxalsäure u. Tricarballylsäure isoliert werden.

Schüttelt man 10 g Cyandihydrocarvon mit 15 ccm bei 0° gesättigter wss. HBr-Lsg. und läfst 48 Stunden stehen, so erhält man *Dihydrocarvoncarbonsäureamid*, $C_{11}H_{17}O_2N$ (III.). Prismen aus Essigester oder Platten aus A.; F. 228—230° unter Zers. swl. in Chlf. und Bzl., sll. in Eg. Bei der Einw. von alkoh. KOH geht es in ein Gemisch zweier stereoisomerer Carbonsäuren über, doch bildet sich zuerst die S. vom F. 141° (α-Säure). Das Amid scheint also das der α-Säure zu sein.

III. IV.



Die beiden stereoisomeren SS. werden am besten erhalten, wenn man Cyandihydrocarvon mit bei 5° gesättigter wss. HCl-Lsg. mehrere Tage stehen läfst. Die beiden SS. lassen sich nur mühsam durch fraktionierte Kristallisation trennen. — *α-Dihydrocarvoncarbonsäure*, $C_{10}H_{15}O \cdot COOH$ (IV.). Kristallisiert am besten aus Ameisen-

säureester. Flache Nadeln oder Tafeln. F. 97—98°; $[\alpha]_D^{16,5} = +49,9°$ (0,2435 g in 14,95 ccm Essigester). Bildet wl. Merkuro- u. Ferrisalze. Pb-Salz, wl. Nadeln. — *Semicarbazon*, $COOH \cdot C_{10}H_{15} : N_2H \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus A. Bräunt sich bei ca. 210°; F. 218—221° unter Zers. *Oxim*, $COOH \cdot C_{10}H_{15} : NOH$. Oktaeder aus verd. Eg. oder Nadeln aus verd. A. Beginnt bei 180° zu schm., F. 193—194° unter Zers. — *β-Dihydrocarvoncarbonsäure*, $C_{10}H_{15}O \cdot COOH$. Prismen oder orthorhombische Platten aus Essigester. F. 142—143°; l. in h. W., ll. in Bzl., Chlf. u. A.; $[\alpha]_D^{25} = +28,8°$ (0,2421 g in 14,95 ccm Essigester). Merkuro- u. Ferrisalz; wl. Ndd. Pb-Salz; wl. Nadeln. — *Semicarbazon*, $COOH \cdot C_{10}H_{15} : N_2H \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus A.; F. 235 bis 236° unter Zers. — *Cyanhydrin*, $COOH \cdot C_{10}H_{15}(OH)CN$. Farblose Nadeln aus Ä. + PAe.; F. 188—190°; wl. in W., Bzl., ll. in A. und Ä. Die *α*-Dihydrocarvoncarbonsäure geht mit H_2SO_4 bei 80° in die *β*-Säure, letztere andererseits mit NaOH bei 100° in die *α*-Säure über. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 164. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 945—66. Juni. New-Cross. Goldsmiths College. Chem. Department.) Posner.

G. Bruni (nach Verss. von **L. Ferrari**), *Über die Additionsverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Polynitroderivaten.* Um die Konstitution der Additionsverbb. der aromatischen Körper verschiedener Natur mit Pikrinsäure u. anderen Polynitroderivaten zu erforschen, hat der Vf. die Rk.-Prodd. zwischen KW-stoffen u. Pikrylchlorid untersuchen lassen, u. zwar durch Aufstellung der Schmelzpunktkurven der Körpergemische. Es hat sich gezeigt, daſs alle untersuchten KW-stoffe Additionsprodd. liefern, einige in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die Zahl der in einer Molekel vorhandenen selbständigen Benzolkerne scheint den Maximalwert der aufzunehmenden Pikrylchloridmolekeln anzugeben; der Einfluſs der Seitenketten beschränkt sich wahrscheinlich auf Beständigkeit u. Leichtigkeit der B. Ausführliches folgt später. Neu dargestellt wurden:

KW-stoff	Additionsverbb.	
$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	$C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2O_6N_3Cl$	—
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_{13}H_{12} \cdot C_6H_2O_6N_3Cl$	—
$(C_6H_5)_2CH$	$C_{19}H_{16} \cdot C_6H_2O_6N_3Cl$	$C_{19}H_{16} \cdot 3C_6H_2O_6N_3Cl$
$(C_6H_5)CH_2 \cdot CH_2(C_6H_5)$	—	$C_{14}H_{14} \cdot 2C_6H_2O_6N_3Cl$
$(C_6H_5)CH : CH(C_6H_5)$	$C_{14}H_{12} \cdot C_6H_2O_6N_3Cl$	$C_{14}H_{12} \cdot 2C_6H_2O_6N_3Cl$
$(C_6H_5)C : C(C_6H_5)$	$C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2O_6N_3Cl$	$C_{14}H_{10} \cdot 2C_6H_2O_6N_3Cl$
$(C_6H_5)N : N(C_6H_5)$ (Azobenzol)	—	$C_{12}H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_2O_6N_3Cl$

(Chem.-Ztg. **30**. 568—69. 9/6. Bologna. Chem. Inst. d. Univ.) Franz.

Albert G. Shrimpton, *Über die Produkte der Kondensation von α-Naphtol und Benzophenonchlorid.* Durch Erhitzen von 29,7 g *Benzophenonchlorid* u. 38,1 g *α-Naphtol* auf 200° bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhielt Vf. neben harzigen Prodd. eine geringe Menge von *Diphenyldi-α-naphtolmethan*, $(C_6H_5)_2C(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$. Es scheidet sich aus Chlf. in mikroskopischen Kristallen vom F. 208,2—209,2° aus, l. in Bzl., CS_2, Ä., Aceton, Chlf., weniger l. in A., PAe. Die alkal. Lsg. fluoresziert blau. Beim Behandeln mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid wurden daraus weiſse Nadeln und Platten vom F. 202° erhalten, deren Zus. nicht festgestellt werden konnte. — Beim Erhitzen von Benzophenonchlorid und *α*-Naphtol in PAe.-Lsg. wurde ein gelber Farbstoff erhalten, welcher aus Aceton in Nadeln vom F. 180,5 bis 181° kristallisiert, in Bzl., A., Aceton ll., in CS_2 und CCl_4 sl. ist. Seine Zus. konnte noch nicht ermittelt werden. (Chem. News **94**. 13—14. 13/7.) Prager.

A. Berg, *Über die Formel des Elaterins.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**.

85; C. **97**. I. 483.) Elementaranalyse und Best. des Mol.-Gew. in Phenollsg. lieferten Werte, welche weit besser auf die Formel $C_{28}H_{38}O_7$, als auf die von ZWENGER vorgeschlagene $C_{20}H_{28}O_5$ stimmten. Das Elaterin bildet ein Diacetylderivat, wird durch alkoh. Kalilauge in Essigsäure und amorphes, in Alkalien l. *Elateridin* zerlegt u. geht unter der weiteren Einw. von KOH in *Elaterinsäure* über. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 435—37. 5—20/5.) DÜSTERBEHN.

Louis Lewin, A. Miethe und **E. Stenger**, *Wellenlängenbestimmung der photographischen Absorptionsbanden von Blutfarbstoffen.* Nach der bereits veröffentlichten Methode (S. 396) wurden die Absorptionsspektren von *Blut*, *Hämoglobin* und einer Anzahl seiner Derivate photographiert; die Genauigkeit betrug 2 $\mu\mu$. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. Es zeigte sich, daſs die Absorptionsbanden im weniger brechbaren Teil des Spektrums weniger charakteristisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 115—17. [9/7.*].) SACKUR.

P. Carré, *Über die Bildung von Indazylderivaten aus der o-Hydrazobenzoesäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 663; C. **1905**. I. 1099.) Die l. c. genannte *Verbindung* $(C_{14}H_8O_2N_2)_2$ läſst sich leicht in guter Ausbeute erhalten, wenn man 1 Mol. o-Hydrazobenzoesäure in $POCl_3$ suspendiert, allmählich 2—3 Mol. PCl_5 zusetzt, den $POCl_3$-Überschuſs entfernt und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Beim Verseifen der Verb. $(C_{14}H_8O_2N_2)_2$ entsteht *Oxy-3-indazylbenzoesäure*, so daſs erstere das *Lakton* dieser S. sein dürfte. Diese Oxy-3-indazylbenzoesäure liefert bei der Oxydation mittels verd. HNO_3 o-Azobenzoesäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, und regeneriert bei der Einw. wasserentziehender Mittel die Verb. $(C_{14}H_8O_2N_2)_2$. Die Leichtigkeit, mit der die Oxyindazylbenzoesäure das Lakton regeneriert, ist so groſs, daſs es nicht gelingt, die OH-Gruppe des Äthylesters der S. mit Phenylisocyanat oder Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin in Rk. zu bringen; in beiden Fällen wird lediglich das Lakton $(C_{14}H_8O_2N_2)_2$ zurückgebildet. Die Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lsg. auf den Oxyindazylbenzoesäureester verläuft in komplizierter Weise unter B. einer noch nicht näher untersuchten Verb. von der Formel $C_{14}H_9O_2N_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot H_2O$. Die Umwandlung der o-Hydrazobenzoesäure in das Lakton der Oxyindazylbenzoesäure dürfte in der Weise erfolgen, daſs zunächst das PCl_5 der o-Hydrazobenzoesäure W. entzieht unter B. von Oxy-3-indazylbenzoesäure:

$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH + PCl_5 =$$
$$POCl_3 + HCl + C_6H_4\!<\!\begin{matrix} C \cdot OH \\ | \\ N \end{matrix}\!>\!N \cdot C_6H_4 \cdot COOH,$$

worauf alsdann Laktonbildung eintritt.

Oxy-3-indazylbenzoesäure, weiſse Blättchen aus A., F. 228° unter Übergang in das Lakton. — *Oxy-3-indazylbenzoesäureäthylester*, weiſse Nadeln aus A., F. 132°, zers. sich bei wesentlich höherer Temperatur in das Lakton u. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 54—56. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Über eine Reaktionsweise einiger Säureanhydride. Neue Reihe von Säuren mit Pyrankern.* Die Säureanhydride, wie Essig-, Propion-, Isobutter-, Isovalerian- und Bernsteinsäureanhydrid, bilden mit Dinaphtopyranol und Xanthydrol unter Austritt von 1 Mol. W. Dinaphtopyrylessigsäure, Xanthylessigsäure etc.:

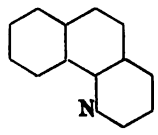
$$O\!<\!(C_{10}H_6)_2\!>\!CHOH + CH_2COOH = H_2O + O\!<\!(C_{10}H_6)_2\!>\!CH \cdot CH_2COOH.$$

Wahrscheinlich befindet sich das mit dem OH des Dinaphtopyranols, bezw

Xanthydrols als H_2O austretende H-Atom der Propion-, Isobutter- u. Isovaleriansäure in der α-Stellung zur COOH-Gruppe. — *Dinaphtopyrylessigsäure*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH\cdot CH_2\cdot COOH$, farblose Kristalle, F. 194°. $C_{23}H_{15}O_3Ag\cdot C_{23}H_{15}O_3K$, farblose Kristalle aus absolutem Alkohol. $C_{23}H_{15}O_3Na$, glänzende, Kristallalkohol enthaltende Kristalle, die bei 100° matt werden. $(C_{23}H_{15}O_3)_2Ba$, kristallwasserhaltige Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden. $(C_{23}H_{15}O_3)_2Ca$, Nadeln. — *Dinaphtopyrylpropionsäure*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH\cdot C_2H_4\cdot COOH$, farblose Kristalle, F. 197°. — *Dinaphtopyrylisobuttersäure*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH\cdot C_3H_6\cdot COOH$, farblose Kristalle, F. 221°. — *Dinaphtopyrylisovaleriansäure*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH\cdot C_4H_8\cdot COOH$, farblose Kristalle, F. 208—210° unter Zers. — *Dinaphtopyrylbernsteinsäure*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, farblose Kristalle, F. 225—230° unter Gasentwicklung. — *Xanthylessigsäure*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot CH_2\cdot COOH$, farblose Nadeln, F. 155,5—156°, sublimierbar, l. in A., wl. in sd. W.; Ausbeute mäfsig. — *Xanthylisovaleriansäure*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot C_4H_8\cdot COOH$, farblose Kristalle, F. 147—150°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 59—61. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Haid, *Nitro- und Aminoderivate des α-Naphtochinolins und die Oxydation zu 7,8-Chinolindicarbonsäure.* Bei der Nitrierung von α-Naphtochinolin nach CLAUS u. IMHOFF (J. f. pr. Chem. **57**. 83; C. **98**. I. 736) entstehen vier isomere Mononitroverbb. von den FF. 230, 175, 166 und 155°. Die von CLAUS und IMHOFF beschriebenen Nitroverbb. vom F. 151 und 138° sind Gemische aus diesen einheitlichen Körpern. Die Verbb. von den FF. 230 u. 175° sind die Hauptprodd. (ca. 90% der Nitrierung) und enthalten die Substituenten im äufsersten Benzolring, denn sie lassen sich beide zu Aminonaphtochinolinen reduzieren, aus welchen bei der Oxydation die bisher unbekannte 7,8-Chinolindicarbonsäure entsteht; hätten sie die von CLAUS und IMHOFF angenommene Konstitution, so hätte bei gleicher Behandlung α-Phenylpyridindicarbonsäure entstehen müssen.

Experimenteller Teil. Die Darst. von *α-Naphtochinolin* (s. nebenstehend) liefert bei Anwendung von Nitrobenzol als Oxydationsmittel bessere Ausbeuten als bei Anwendung von Arsensäure; zu seiner Isolierung und Reinigung fraktioniert man die aus dem getrockneten Ätherauszug hinterbleibenden Basen direkt; über 300° gehen die Dämpfe von Naphtochinolin über; das Öl, gelöst in der 6—8-fachen Menge A., versetzt man mit der auf das Disulfat (gelbe Prismen, wl. in A.) berechneten Menge konz. H_2SO_4 und zers. die ausgefallenen Kristalle mit NH_3. — Zur Nitrierung wurden 20 g Base in 50 g konz. H_2SO_4 gel. und mit 8 g rauch. HNO_3, gel. in 24 g konz. H_2SO_4, in kleinen Dosen im Kältegemisch versetzt. Zwecks Isolierung der entstandenen *Nitro-α-naphtochinoline* wurde das Rohprod. mit W. bis zum völligen Verschwinden der sauren Rk. ausgewaschen, staubtrocken gemacht und mit Bzl. längere Zeit ausgekocht. Der Rückstand enthielt die Nitroverb. vom F. 230°; die Benzollaugen ergaben beim Einengen u. Ansäuern zwei salzsaure Salze, von denen das der gleichen Nitroverb. (F. 230°) beim Aufwirbeln der Lsg. oben blieb und abgegossen werden konnte, das der Verb. vom F. 175° auf den Boden fiel. Wird aus den eingeengten Benzollaugen das Bzl. vollständig abdestilliert und mit Tierkohle in kochender verd. HCl gelöst, so fallen wieder 2 salzsaure Salze aus, von denen das eine beim Erhitzen über 100° die HCl vollständig verliert und in die freie Nitroverb. vom F. 166° übergeht, welche dann mit Bzl. ausgezogen werden kann, während das HCl-Salz der vierten Nitroverb. (F. 155°) dabei unverändert und ungelöst bleibt.



Nitro-α-naphtochinolin vom F. 230°, $C_{13}H_8O_2N_2$; gelbe, glänzende Nadeln oder lange, glänzende, durchsichtige, zu Fächern und Nadeln gruppierte Platten (aus

Benzol); die labilen Platten gehen beim Stehen in die stabileren Nadeln über; l. in 900 Tln. k. Bzl. und in ca. 20000 k. A., wl. in Ä., unl. in W., swl. in HCl, l. in 240 Tln. sd. verd. HCl und in 80 Tln. verd. HNO_3. — HCl-Salz; weiße, seidenglänzende Nadeln, F. 245—250°; zers. sich dann unter Dunkelfärbung u. Gasentw.; dissociiert mit W. leicht u. vollständig. — $C_{13}H_8O_2N_2 \cdot HNO_3$; schwachgelbe, lichtbrechende Nadeln oder derbe Prismen; F. 220° unter Gasentw.; wird von W. nicht dissociiert, zers. sich beim Erhitzen über 100° etwas. — H_2SO_4-Salz; gelbe Nadeln (aus verd. H_2SO_4), bräunen sich unter 200°, F. 243°, dissociiert mit W. in der Kälte vollständig. — *Nitro-α-naphtochinolin vom F. 175°*; haardünne, schwach cremegelbe, seidenglänzende Fäden (aus h. Alkohol) oder mkr. Fäden (aus Bzl.), swl. in A., sll. in h. Bzl., l. in etwa 30 Tln. sd. verd. HCl und in 16 Tln. sd. verd. HNO_3. — HCl-Salz; gelbe, derbe Prismen oder weiße, feine Nadeln; wird durch W. dissociiert. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HNO_3$; schwach gelbe, in allen Farben spielende Nadeln (aus verd. HNO_3); F. 193° unter Zers.; zers. sich spurenweise beim Erhitzen auf 100°; dissociiert mit W. nur schwierig. — *Nitro-α-naphtochinolin vom F. 166°*; weiße Nadeln oder Blättchen (aus A.), ll. in Bzl. und A.; sll. in k. konz. HCl, wl. in verd. HCl. — HCl-Salz; Nadeln (aus HCl), verliert über 100° HCl, dissociiert mit A. u. augenblicklich mit W. — HNO_3-Salz; gelbliche Nadeln (aus verd. HNO_3); zers. sich bei 125° und ist bei 150° geschmolzen. — *Nitro-α-naphtochinolin vom F. 155°*; gelbe, lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol), wl. in A.; l. in 35 Tln. k. Bzl., ll. in verd. HCl. — HCl-Salz; gelbe, lichtbrechende Nadeln (aus verd. HCl), F. 210—211° unter Zers.; dissociiert leicht mit W. und A. — $C_{13}H_8O_2N_2 \cdot HNO_3$; gelbe, lichtbrechende Nadeln (aus verd. HNO_3), F. 178°, sll. beim Kochen, dissociiert leicht.

Amino-α-naphtochinolin vom F. 151°, $C_{13}H_{10}N_2$; aus dem Nitro-α-naphtochinolin vom F. 230°, $SnCl_2$ und HCl; farblose, durchsichtige, zerbrechliche, silberglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (aus verd. A.), sll. in Ä. u. absol. A. mit gelber Farbe, reagiert nicht auf Lakmus. — HCl-Salz; weiße Prismen, sll. in W. mit blutroter Farbe, ll. in HCl; zers. sich bei 215—260°. — *Amino-α-naphtochinolin vom F. 175°*; aus dem Nitro-α-naphtochinolin vom F. 175°, $SnCl_2$ und HCl; gelbe, fiederblattartige, bisweilen farnkrautähnliche Kristalle (aus verd. A.). — HCl-Salz; weiße, seidenglänzende Nadeln, verfärben sich bei 230°, sind bei 270° zum geringen Teil zers.; ll. in W. mit blutroter Farbe, wl. in verd. HCl. — *7,8-Chinolindicarbonsäure*, $C_{11}H_7O_4N \cdot H_2O$; aus den sehr fein verteilten Amino-α-naphtochinolinen und 4%ig. Chamäleonlsg.; weiße, sternförmig angeordnete Prismen oder Nadeln (aus W.), zers. sich bei 206—207° unter Gasentw.; sublimiert unter Entw. weißer, chinolinartig riechender Nebel; wl. in A., mit Wasserdampf nicht unzers. flüchtig. — HCl-Salz; Prismen, F. 212° unter Zers., ll. in k. W., die Lsg. dissociiert bald. — Saures Na-Salz, $C_{11}H_6O_4NNa \cdot 3H_2O$; rhombische, durchsichtige Tafeln, sll. in h. W., zers. sich bei 260° schwach. — Saures Cu-Salz, $(C_{11}H_6O_4N)_2Cu$; blaugrüne Prismen, unl. in W. und A. — Cu-Salz, $C_{11}H_6O_4NCu + {}^1/_2H_2O$; hellblaue, zu Sternen gruppierte Prismen; wird beim Trocknen bei 100° lichtgrün, verliert bei 115—120° ½ Mol. Kristallwasser; unl. in W. — Das NH_4-Salz der S. gibt mit Co-Lsgg. keinen Nd., mit Ni-Salzen hellgrüne, mikroklinische Prismen u. rhombische Blättchen, mit Bleiacetat einen gallertartigen Nd., der beim Erhitzen kristallinisch wird, mit $AgNO_3$ einen wasserunl., amorphen, käsigen Nd., mit Ferrolsg. einen blutroten, kristallinischen Nd. (charakteristisch für Chinolinbenzcarbonsäuren mit einer CO_2H-Gruppe in α-Stellung. (Monatshefte f. Chemie **27**. 315—42. 19/5. [5/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Fr. Kutscher, *Die Spaltung des Oblitins durch Bakterien. Mitteilung I.* Wurde die stark sauer reagierende wss. Lsg. von Oblitinchlorid bis zur eben sauren Rk.

mit Na_2CO_3 versetzt und die Fl. bei 20° 24 Stdn. stehen gelassen, so wurde die Rk. der Fl. stark alkal., und Geruch nach Heringslake trat auf, was bakterielle Zers. anzeigte. Um die Spaltprodd. zu isolieren, wurde die Fl. durch einen mit Kieselgur bedeckten Filter gesaugt, mit HCl angesäuert, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit h. absol. A. extrahiert, der A. verdunstet, der Rest in wenig W. gel. u. die Lsg. mit 30% wss. Goldchloridlsg gefällt. Bei der fraktionierten Kristallisation fiel aus dem k. W. zunächst unzersetztes *Oblitin* ($C_{18}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$; F. 107°) aus, dann beim Einengen der Mutterlauge in schönen, glänzenden, gelbroten Säulen das *Novaingoldchlorid* ($C_7H_{18}NO_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$; F. 153°) aus. Die Mutterlaugen vom Novaingoldchlorid lieferten endlich eine in kleinen, hellgelben Blättchen kristallisierende, ll. Goldverb. F. 285° unter lebhaftem Aufschäumen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 331—33. 21/7. [11/6.] Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

S. Levites, *Über den Einfluß neutraler Salze auf die peptische Spaltung des Eiweißes.* Die Verss. ergaben, daß sämtliche zur Unters. gelangenden Salze (Chloride, Jodide, Bromide, Sulfate, Kaliumoxalat, Natriummalonat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat) mit wenigen Ausnahmen (KCl bei Blutfibrin) hemmend auf die peptische Eiweißspaltung wirken, die beobachtete Hemmung steigt mit der Konzentration des Salzes und wird hauptsächlich durch den Säureanteil des Salzes bedingt. Die Wrkg. der Salze ist den Affinitätskonstanten der Säuren, aus denen die Salze gebildet sind, umgekehrt, d. h. Salze schwächerer SS. üben eine größere hemmende Wrkg. aus, als Salze stärkerer SS. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 187 bis 191. 21/7. [19/5.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. exper. Med.) RONA.

Ed. Swirlowsky, *Zur Frage nach der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Eiweißstoffe.* Vf. ließ auf Gelatine, auf Eiweißkörper des Pferdeblutserums, auf Kasein der Kuhmilch, auf kristallinisches Pferdebluthämoglobin und auf aus dem Pepton WITTE ausgesalzene Albumosen 0,5% HCl bei 36—38° unter Verhinderung von Fäulnis und Ausschluß proteolytischer Fermente längere Zeit (ca. 150 Tage) einwirken und konnte zeigen, daß diese eine ebensolche hydrolytische Spaltung wie bei der Hydrolyse mit Pepsin in Ggw. von 0,5% HCl erleiden, nur verläuft die Spaltung in Ggw. von Pepsin unvergleichlich rascher. — Bei der Hydrolyse durch 0,5% HCl entstehen Verbb., bezw. Kombinationen der Monoaminosäuren, die durch Phosphorwolframsäure nicht oder sehr schwer gefällt und durch sd. 20%ige HCl oder H_2SO_4 in freie Monoaminosäuren gespalten werden. Die hydrolytische Wrkg. der 0,5% HCl ist ihrer Intensität nach auf verschiedene Eiweißkörper verschieden. — Bei der peptischen Verdauung der Eiweißkörper in Ggw. von HCl erscheint diese als selbständiges hydrolytisches Agens, wobei die hydrolytische Wrkg. derselben durch das Ferment beschleunigt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 252—99. 21/7. [2/6.] Dorpat. Pharmakolog. Lab. von D. LAWROW.) RONA.

Katsuji Inouye, *Über die Nukleïnsäure aus den Spermatozoen des Hamo (Muraenoesox cinereus Forsk).* Das Verf. zur Darst. dieser Nukleïnsäure („Hämonukleïnsäure") war die gleiche wie bei der Darmnukleïnsäure (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 201; C. **1905**. II. 1502). Die gereinigte S. stellt eine weiße, amorphe, in W. fast unl. M. dar. Löslich in W. bei Ggw. von Natriumacetat, besonders leicht in Alkalien. Eine 5%ige Lsg. mit Hilfe von Na-Acetat hergestellt, erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Läßt sich aus der alkal. Lsg. nicht durch Essigsäure, wohl durch HCl ausfällen. Mit Metallen bildet sie Salze; die neutralen Alkalisalze sind ll. in W.; die Salze der Schwermetalle sind meist unl. — Lsg. der Alkalisalze und durch Zusatz von Na-Acetat hergestellte Lsg. der freien S. drehen das polarisierte Licht nach rechts. Gibt die Farbenrk. der Eiweißkörper nicht. In sauren

Lagg. von Albumosen erzeugt sie einen weifsen Nd., der in verd. HCl fast unl. ist. Zus. C 37,50%, H 4,36%, N 16,04%, P 9,73%, zeigt grofse Ähnlichkeit mit der Zus. der Darmnukleïnsäure. Bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 lieferte die Hämonukleïnsäure: Läbulinsäure, Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin, Cytosin und Thymin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 181—84. 21/7. [16/5.] Kyoto. Med.-chem. Inst. der Univ.) Rona.

Camille Pépin, *Über das Kadeöl: seine Darstellung und seine Unterscheidungsmerkmale.* Nach einer Schilderung der Schwierigkeiten, welche ihm die Beschaffung von echtem Kadeöl gemacht hat, beschreibt Vf. die in Südfrankreich übliche Art der Gewinnung dieses Öles, welche in einer trocknen Dest. „per descensum" des möglichst fein zerkleinerten Holzes von Juniperus Oxycedrus besteht. Ein gutes Kadeöl soll klar u. leichter als W. sein u. eine noch einigermafsen bewegliche Fl. von rotbrauner Farbe u. stark hervortretendem Rauchgeruch vorstellen. Ein Zusatz von Fichtenteeröl läfst sich bis zu 10% herab wie folgt nachweisen. 1 ccm des Öles schüttelt man mit 15 ccm PAe., filtriert die Fl., versetzt 10 ccm des Filtrates mit 10 ccm einer neutralen, 5%ig. Kupferacetatlsg., schüttelt, verdünnt 5 ccm der äth. Schicht mit 10 ccm Ä. u. filtriert. Enthält das fragliche Öl Fichtenholzteer, so zeigt die äth. Fl. eine intensiv grüne Färbung, während sie bei reinem Kadeöl nur schwach gelblichbraun gefärbt ist. Hirschsohn hatte seinerzeit diese Grünfärbung der äth. Kadeöllsg. als charakteristisches Merkmal eines reinen Öles bezeichnet. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 49—58. 16/7. [6/6.*]. Paris. Lab. von Boubquelot.) Düsterbehn.

H. Carette, *Über das Rautenöl.* Infolge der Angaben von Thoms, v. Soden u. Henle, Lees u. Power, wonach im Rautenöl des Handels, bezw. im algerischen Rautenöl gröfsere Mengen von Methylheptylketon enthalten sind, hat Vf. Rautenöle verschiedenen Ursprungs auf die Ggw. dieses Ketons geprüft und folgendes gefunden. Französisches Rautenöl von Ruta graveolens bestand zu etwa 90% aus Methylnonylketon, ebenso sog. algerisches Sommerrautenöl von Ruta montana, während sog. algerisches Winterrautenöl von Ruta bracteosa als Hauptbestandteil Methylheptylketon enthielt. Auf Korsika gesammelte Pflanzen von Ruta bracteosa lieferten gleichfalls ein Öl, welches in der Hauptsache aus Methylheptylketon bestand, aber etwas mehr Methylnonylketon enthielt, als das aus algerischem Material destillierte Öl. Daher erstarrt das Öl von Ruta bracteosa erst zwischen —15 und —18°, das Öl von Ruta graveolens und Ruta montana bereits zwischen + 6 und + 10°. Die Öle der genannten Rutaarten sind sämtlich in 2—3 Teilen 70%ig. A. l., wodurch Verfälschungen mit Terpentinöl oder Petrolöl erkannt werden können. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 58—62. 16/7. Lab. von Jungfleisch.) Düsterbehn.

Physiologische Chemie.

Julius Zellner, *Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.)* III. Mitteilung. (Vergl. Monatshefte f. Chemie **26**. 727; C. **1905**. II. 409.) Im alkoh. Extrakt des Fliegenpilzes sind nunmehr folgende Körper gefunden worden: Propion-, Fumar-, Äpfel-(?), Gerbsäure(?), ein gelbroter Farbstoff, Glucose, Mykose, Mannit, Muscarin, Cholin, Trimethylamin und Leucin (die Anwesenheit der beiden letztgenannten Körper wurde vom Vf. nicht kontrolliert), im wss. Extrakt Eiweifskörper (Albumine?), amorphe Kohlehydrate (ein schleimartiges = Viscosin, ein gummiartiges = Mycetid und ein dextrinartiges), amorphe N-haltige Körper unbekannter Natur; peptonartige Substanzen u. Xanthin. Aufserdem enthält der Fliegenpilz noch: in 10%ig. Kochsalzlsg. l. Eiweifskörper, in Alkali l. Eiweifskörper, ein fettspaltendes u. ein invertierendes Ferment, ein mannitbildendes Ferment(?) und

Pilzzellulose (Fungin). — Die *Mykose* wird wahrscheinlich während der Lebenszeit des Pilzes zu Glucose abgebaut u. steht mit dem sich bildenden Mannit in keiner unmittelbaren genetischen Beziehung. Der *Mannit* entsteht vielleicht durch einen fermentativen Prozefs, der im lebenden Pilz bereits beginnt oder bisweilen teilweise abläuft u. sich während des Trocknens bis zu einem gewissen Grenzzustande fortsetzt. — Näheres über *Viscosin* u. *Mycetid*, sowie über die experimentellen Einzelheiten s. das Original. (Monatshefte f. Chemie **27**. 281—94. 19/5. [8/3.*].) BLOCH.

W. Palladin und **S. Kostytschew**, *Anaerobe Atmung, Alkoholgärung und Acetonbildung bei den Samenpflanzen.* Vgl. Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 97; C. **1906**. I. 1441.) Die Hauptergebnisse der Unterss. sind die folgenden. Bei der anaeroben Atmung lebender Lupinensamen und -keimlinge wird eine beträchtliche Menge A. gebildet; die anaerobe Atmung ist also hier im wesentlichen mit der Alkoholgärung identisch. Bei der anaeroben Atmung erfrorener Lupinensamen und -keimlinge wie bei der erfrorener Stengelgipfel von Vicia Faba werden keine nennenswerten Mengen A. gebildet: die anaerobe Atmung hat also in diesen Fällen mit der Alkoholgärung nichts zu tun. — Bei der anaeroben Atmung lebender und erfrorener Erbsensamen, Ricinussamen, Weizenkeime findet beträchtliche Alkoholbildung statt; die anaerobe Atmung ist hier also zum gröfsten Teil Alkoholgärung. Bei lebenden Erbsensamen wird die Anhäufung des A. nur bei O-Abschluſs beobachtet, während erfrorene Erbsensamen grofse Mengen A. bei vollem O-Zutritt anhäufen: die Oxydationsvorgänge in Pflanzenzellen werden infolge der Abtötung bedeutend abgeschwächt. — Die Verss. bestätigen die Meinung MAZÉS, GODLEWSKIS u. STOKLASAS bezüglich der Anwesenheit der Zymase bei Samenpflanzen. — Bei der normalen und anaeroben Atmung lebender und erfrorener Pflanzen werden unter Umständen Aceton und andere mit fuchsinschwefliger S. reagierende Substanzen gebildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 214—39. 21/7. [26/5.] St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) RONA.

Luigi Montemartini, *Die Bindung von atmosphärischem Stickstoff während der Zersetzung der von den Bäumen gefallenen Blätter.* Vf. konnte die Beobachtung von HENRY (vgl. LAFAR, Handbuch der technischen Mykologie, 1904, Bd. 3) bestätigen, daſs während des Zersetzungsprozesses atmosphärischer N von den von den Bäumen abgefallenen Blättern fixiert wird, und daſs eine derartige Bindung nicht stattfindet, wenn man das zu untersuchende Material sterilisiert. Danach hängt diese Erscheinung von der Ggw. von Mikroorganismen ab. Um was für Mikroorganismen es sich hierbei handelt (vgl. z. B. SÜCHTING, Hannoversche Land- u. Forstw. Ztg. 1905), konnte Vf. nicht ermitteln. (Stas. sperim. agrar. ital. **38**. 1060—65. [April.] Pavia.) ROTH-Cöthen.

J. Šatava, *Die Hopfen des Jahres 1905.* Infolge der äuſserst günstigen Vegetationsverhältnisse war die Hopfenernte des Jahre 1905 im Gegensatz zu 1904 sehr reich. Vf. untersuchte, welchen Einfluſs diese verschiedenen Vegetationsverhältnisse in den beiden Jahren auf die Entw. der einzelnen morphologischen u. chemischen Bestandteile der Hopfendolde ausübten, u. fand, bei einem Vergleich einer grofsen Zahl Proben, daſs, obwohl der Blütenansatz in beiden Jahren der gleiche war, die Dolden sich 1905 kräftig ruhig weiter entwickeln konnten, während sie 1904 gänzlich oder teilweise verkümmerten. Die Menge der Gesamtbitterstoffe war 1904 eine geringere als 1905. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 409—13. 13/7. Ref. aus der Böhm. Bierbrauer **33**. Nr. 10. Mitteilungen aus der Versuchsanst. f. Brauereiindustrie in Böhmen. Ref. F. MARKERT.) DITTRICH.

A. Morgen, C. Beger u. G. Fingerling, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung der einzelnen Nährstoffe auf die Milchproduktion.* Die Vff. haben ihre früheren Verss. (cf. Landw. Vers.-Stat. **62**. 251; C. **1905**. II. 639) in wesentlich abgeänderter Anordnung fortgesetzt u. sind hierbei zu einer Bestätigung ihrer früheren Befunde gelangt. Als Gesamtresultat der 6-jährigen Verss. ist hiernach sichergestellt, daſs für die Ernährung der milchgebenden Tiere das Nahrungsfett insofern eine Sonderstellung einnimmt, als ihm allein eine spezifische Wrkg. auf die B. von Milchfett, die sich auch durch den Einfluſs auf die Beschaffenheit des Milchfettes zu erkennen gibt, zukommt. Das Nahrungsfett ist daher innerhalb gewisser Grenzen ein geeigneteres Material für die B. des Milchfettes als Protein und Kohlehydrate. Hervorzuheben ist ferner die bei den dies- und vorjährigen Verss. beobachtete eigentümliche ertragssteigernde Wrkg. des *Proteïns*, die sich jedoch bei den einzelnen Milchbestandteilen nicht in gleichem Maſse äuſsert. Diese Wrkg. soll weiter verfolgt werden. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 93—242. 25/5. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

C. Beger, *Einfluſs verschiedenartiger, sowie emulgierter und nicht emulgierter Nahrungsfette auf die Milchproduktion.* Vorläufige Mitteilung. Verss. zur Entscheidung der Frage, ob die von MORGEN, Vf. und FINGERLING (s. vorst. Ref.) beobachtete Wirkung des Nahrungsfettes auf die B. von Milchfett bei den einzelnen *Fettarten* verschieden ist, haben bisher ergeben, daſs Butterfett am meisten, Erdnuſs- und Palmkernöl weniger und Heufett am wenigsten die Milchdrüse anregen. Dem emulgierten Fett scheint eine bessere Wrkg. eigen zu sein, als dem nicht emulgierten. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 249—52. 25/5. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Gustav Fingerling, *Einfluſs fettreicher und fettarmer Kraftfuttermittel auf die Milchsekretion bei verschiedenem Grundfutter.* Die vorliegenden Verss. (bezüglich Anordnung und Verlauf s. Original) haben ergeben: Durch Austausch eines fettärmeren Kraftfuttermittels (Gerstenfuttermehl) durch ein fettreicheres (Reismehl) war es unter den gewählten Verhältnissen möglich, den Fettgehalt der Milch sowohl absolut wie prozentisch zu steigern. Dieser Einfluſs der fettreicheren Ration ist ein spezifischer und erstreckt sich nur auf das Milchfett. Die Unterschiede in den Erträgen an Milchfett traten um so mehr hervor, je gröſser die in der Nahrung gereichten Fettmengen von einander abwichen. Durch Beigabe von fettreichem Kraftfutter konnte selbst weniger geeignetes Futter (beigemengtes Heu etc.) in seiner Wrkg. auf die Milchabsonderung so gesteigert werden, daſs es normalem Wiesenheu (durch fettärmeres Kraftfutter auf mittleren Fettgehalt gebracht) sehr nahe kam, bezw. es bezüglich des Milchfettes übertraf. Das fettreiche Kraftfuttermittel führte zu denselben Resultaten wie die Zufuhr von Fett als reiner Nährstoff in den von MORGEN und seinen Mitarbeitern früher durchgeführten Verss. Durch die Verss. wird ein weiterer Beweis dafür geliefert, daſs dem Gehalt des Futters an Würzstoffen bei der Ernährung der milchgebenden Tiere eine groſse Bedeutung zukommt. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 299—412. 7/7. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

M. Gonnermann, *Über das Spaltungsvermögen von Leberhistozym und einiger Enzyme auf einige Glucoside und Alkaloide.* Vf. prüfte das Verhalten der Glucoside *Sinigrin*, *Arbutin*, *Amygdalin* und *Sapotoxin* gegen einige Enzyme und ferner die Alkaloide *Atropin*, *Cocain*, *Morphin* und *Oxydimorphin*. — *Sinigrin* wird von den Fermenten der Leber des Rindes, des Hasen, Hundes, Pferdes und von Fischen nicht gespalten. Weder trat Geruch nach Senföl auf, noch lieſs sich Glucose nachweisen. Trypsin, Pepsin, Pankreatin spalten dieses Glucosid gleichfalls nicht.

Emulsin wirkt auf Sinigrin nicht ein, ebensowenig ist Bacterium coli commune fähig, dieses Glucosid zu spalten. Zusatz von Darmentleerungen vom Menschen, von Darmbakterien des Kaninchens bewirkten gleichfalls keine Spaltung. Myrosin dagegen entwickelte aus Sinigrin Allylsenföl.

Arbutin wird durch Leberferment zerlegt. Schwach war die Wrkg. der Fischleber. Pepsin, Trypsin und Pankreatin waren ohne Einfluſs. Emulsin spaltet Arbutin. Maltin, Invertin, Invertase sind wirkungslos. Sehr kräftig spaltend wirkt dagegen Tyrosinase. Bacterium coli commune und menschliche Darmentleerungen lieſsen Arbutin unverändert, dagegen trat nach Zusatz des Darminhaltes und der Darmbakterien (Bacillus subtilisimilis und tetaniformis) von Kaninchen bald Spaltung ein.

Amygdalin wird gespalten durch Rindsleber, Hasenleber, Trypsin, Emulsin, Tyrosinase, Darminhalt und Darmbakterien des Kaninchens. Ohne Einw. sind Hundeleber, Pferde- u. Fischleber, Pepsin, Pankreatin, Maltin, Invertin, Invertase, Bact. coli commune, menschliche Darmentleerung. — *Sapotoxin* wird von Rinds- und Hasenleber energisch zerlegt, dagegen nur schwach von Hunde-, Pferde- und Fischleber. Von den untersuchten Enzymen wirkten nur Emulsin u. die Tyrosinase. Verss. mit Darmbakterien waren ohne Erfolg. — *Atropin* wird durch Leber umgesetzt. Pepsin war ohne Einfluſs, dagegen wirkten Pankreatin und Trypsin. Ohne Einw.: Emulsin, Maltin, Invertin, Invertase, umsetzend: Tyrosinase. Bact. coli commune und menschliche Darmentleerungen waren wirkungslos. Das Verhalten des Darminhaltes und der Darmbakterien von Kaninchen blieb unentschieden. — *Cocain*: Abspaltung von Benzoesäure durch Leber, Pankreatin, Trypsin, Emulsin, Tyrosinase, menschliche Darmentleerung, Darminhalt und Darmbakterien von Kaninchen. Ohne Einfluſs waren Bact. coli commune, Pepsin, Maltin, Invertin und Invertase. — *Morphin:* Es wurde durch Hasenleber, Hundeleber verändert, nicht jedoch durch Rinds-, Pferde- u. Fischleber. Von den übrigen untersuchten Prodd. wirkten nur Tyrosinase und Darminhalt und Darmbakterien von Kaninchen. — *Oxydimorphin:* Wird durch keines der angewandten Prodd. umgesetzt. (PFLÜGERs Arch. **113**. 168—97. 12/7.) ABDERHALDEN.

E. Alilaire, *Über die Zusammensetzung eines Essigferments.* Die entfetteten Essigsäurebacillen enthielten 6,9% N und 5,9% Asche. Zus. der Asche: SiO_2 0,6%, Cu 1,66%, Fe_2O_3 10,7%, H_3PO_4 47,45%, CaO 10,7%, MgO 8%, KOH 18,02%, NaOH 2,87%. — Fettgehalt 1,56%. P-Gehalt des Fettes 2,3%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 176—78. [16/7.*].) RONA.

J. Morgenroth, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Schlangengifte und ihrer Antitoxine.* Im Anschluſs an seine früher (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 50; C. **1906**. I. 1277) veröffentlichten Verss. teilt Vf. weitere noch nicht ganz abgeschlossene Unterss. der *Salzsäuremodifikationen des Cobrahämolysins* mit. Die Lecithidbildung, die in neutraler Lsg. sehr träge erfolgt, tritt in salzsaurer Lsg. rascher ein; die Adsorption der Verb. durch Cholestearin ist geringer, als die des genuinen Cobrahämolysins. Im Gegensatz zu dem Cobrahämolysin in saurer Lsg. dialysiert die Salzsäuremodifikation leicht durch tierische Membran, was auf eine differente Lösungsmodifikation hinweist.

In den folgenden Ausführungen werden methodische Ergänzungen der schon berichteten Verss. über das Cobrahämolysin mitgeteilt, die zugleich die ersten Anwendungen des Trennungsverfahren auf Fragen der theoretischen Immunitätslehre bilden, und im Anschluſs hieran früher nur erwähnte Umlagerungen des *Neurotoxins* näher behandelt. Durch Verss. werden hierbei die Beziehungen des

Lecithins zu der neutralen Verb. Cobrahämolysin-Antitoxin und das Verhalten neutraler Hämolysin-Antitoxingemische zu Erythrocyten dargetan.

Das Neurotoxin des Cobragiftes schließt sich in dem Verhalten thermischen Einflüssen gegenüber durchaus dem Hämolysin des Cobragiftes im Prinzip an. Schon ein sehr geringer HCl-Gehalt der Lsg. genügt, um das Neurotoxin thermostabil zu erhalten. Das *Hämorrhagin* des Crotalusgiftes zeigte ein von dem der anderen Gifte abweichendes Verhalten. Schließlich berichtet Vf. über die Wiedergewinnung des Neurotoxins aus seiner Antitoxinverb. (Arb. a. d. Patholog. Inst. Berlin. Juli. **1906**. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Carl Oppenheimer, *Zur Kenntnis der Darmgärung.* Um die Frage zu entscheiden, ob sich bei der Darmgärung N neu bildet, ließ Vf. den Inhalt des Blinddarmes von Pflanzenfressern (Kaninchen, Pferden) im Vakuum gären. Die Analysen des Gärungsgases (bezüglich der Methode cf. Original) ergaben, daß der Darm der Pflanzenfresser bei gewöhnlicher Kost ein Gas liefert, das frei von N ist. Hingegen bestätigen die Verss. die Tatsache, daß im Darm der Pflanzenfresser denitrifizierende Bakterien vorkommen, die aus den etwa vorhandenen Nitriten der Nahrung N in nicht unbeträchtlichen Mengen abzuspalten imstande sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 240—51. 21/7. [2/6.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der Landw. Hochschule.) RONA.

Maurice Nicloux, *Über die Ausscheidung des Chloroforms durch den Harn.* Vf. hat nach der kürzlich (S. 362) angegebenen Methode den Harn von Hunden, welche der Chloroformnarkose unterworfen wurden, auf seinen Chloroformgehalt untersucht und gefunden, daß während der Narkose nur außerordentlich geringe Mengen von Chlf., nämlich pro 100 ccm Harn 6—8 mg, in diesen übergehen. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 64—65. 16/7.) DÜSTERBEHN.

J. Wohlgemuth, *Zur Chemie der Phosphorleber.* Unterss. an Phosphorlebern von Kaninchen zeigen, daß diese an N prozentisch ärmer werden, während der Phosphor und damit der Nukleïngehalt sich fast auf gleicher Höhe hält wie bei den normalen Kontrolllebern. Der Schwefelgehalt zeigt zwar absolut eine Abnahme, die aber keineswegs dem N-Gehalte entspricht. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß in der Phosphorleber das Kerneiweiß bei weitem nicht in dem Maße zerfällt wie das Eiweiß des Zellleibes. (Biochem. Ztschr. **1**. 161—65. 21/6. [16/5.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

K. Willanen, *Zur Frage über die Entstehung des Rhodans im Organismus.* Nach Einfuhr von größeren Mengen (5—10 g) *Glykokoll* in den Magen von Kaninchen, wie auch anderer Substanzen, die Blausäure bei ihrer Oxydation oder Spaltung geben (*Kreatin, Kreatinin, Adenin*), konnte im Urin mit Ferrichlorid und HCl *Rhodan* nachgewiesen werden. Die erwähnten Körper sind also als Quelle des Rhodans im Organismus anzusehen. (Biochem. Ztschr. **1**. 129—34. 21/6. [12/5.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Ratner, *Experimentelle Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Tabakrauches auf den Organismus.* Die in W. löslichen Verbrennungsprodd. nikotinhaltigen Tabaks rufen bei der subkutanen Injektion beim Kaltblüter (Frösche, Schildkröten) eine Bradykardie hervor. Sie kann mit Arythmie einhergehen. Beim Kaninchen tritt anfangs Blutdrucksteigerung ein, der eine Senkung verbunden mit Bradykardie nachfolgt. Läßt man Kaninchen nikotinhaltigen Tabak durch die Trachea einatmen, so zeigen sich Unregelmäßigkeit der Atmung, Verlangsamung

des Herzschlags und prämortale Blutdrucksenkung. Bei gesunden Menschen, die Nichtraucher sind, tritt gleichfalls Bradykardie auf. Bei Rauchern bleibt diese Erscheinung aus, resp. sie tritt nur andeutungsweise bei sehr hoher Dosis ein. Bei Kontrollverss. mit „nikotinfreiem" Tabak blieben Kreislaufstörungen aus oder waren höchstens angedeutet. — Die in W. l. Rauchprodd. sowohl „nikotinarmer" als auch nikotinreicher Tabake schädigen die verdauende Kraft des Magensaftes beim Hunde wie beim Menschen, aber erstere scheinbar weniger als letztere. (PFLÜGERs Arch. **113**. 198—212. 12/7. Berlin. Experim.-biol. Abt. d. kgl. path. Inst.) ABDERHALDEN.

Ferdinand Blumenthal, *Biochemische Untersuchungen über Vergiftung und Entgiftung bei der Lysolvergiftung.* Lysol enthält nicht immer die gleiche Menge von Kresolen; meist wohl 50%, daneben aber auch niedrigere Werte: 33 und 25%. — Die Verbrennungsfähigkeit des Organismus für *Kresol* ist aufserordentlich hoch: kaum 20—25% des aufgenommenen Kresols erscheint im Harn des Menschen wieder. Bei Hunden wurden 80, bezw. 50% des zugeführten Kresols verbrannt. Von der Verbrennungsfähigkeit der Carbolsäure kann nicht ohne weiteres auf die der Carbolderivate geschlossen werden, und es scheint, als ob für die Kresole eine gröfsere Verbrennungsfähigkeit existiert. — Was die Frage betrifft, ein wie grofser Teil der Phenole als Schwefelsäureverbb. und ein wie grofser als Glucuronsäure ausgeschieden wird, zeigten die Bestst. an Fällen mit Lysolvergiftung, dafs in Bezug auf die Menge des ausgeschiedenen Kresols und die Summe der im Harn erscheinenden gepaarten Schwefelsäuren und Glucuronsäuren gar keine Kongruenz besteht. Bei Einfuhr des Lysols in Mengen, die den Organismus nicht erheblich schädigen, stieg (beim Hund) die Kresol-, Ätherschwefelsäure- und Glucuronsäuremenge proportional der eingeführten Lysolmenge (Näheres cf. Original). — Weitere Verss. zeigen, dafs die Ablagerung und Entgiftung des Kresols nicht im Blute statthat, sondern das Kresol schnell aus der Blutbahn verschwindet, in die Gewebe gelangt und hier (namentlich von der Leber) aufgenommen wird. Die Entgiftung durch B. der gepaarten Verbb. kann in geringem Grade in allen Zellen vor sich gehen, vollzieht sich aber hauptsächlich in der Leber. — Der Mechanismus der Vergiftung verläuft nach Vf. so, dafs das Gift durch die Lipoidsubstanz in die Zellen dringt, die vergiftete Zelle bildet nun aus ihrem Eiweifs- und Kohlenhydratvorrat die H_2SO_4 und die Glucuronsäure, und zwar im Überschufs, die dann, an die Kresole gekuppelt, entgiftend wirken. — Wahrscheinlich bildet die Galle einen der Wege, durch den die Kresol-Glucuronsäure von der Leber aus den Organismus verläfst. — Die Giftwrkg. des Lysols beruht auf dessen Gehalt an Kresolen. (Biochem. Ztschr. **1**. 135—52. 21/6. [12/5.] Berlin. I. Mediz. Klinik.) RONA.

Angelo de Dominicis, *Verbleiben und Eliminierung von Blausäure.* (Vgl. Vf., Boll. Chim. Farm. **44**. 337; C. **1905**. II. 266.) Aus Tierverss. folgert Vf., dafs die Blausäure, selbst wenn sie in nicht tödlichen gröfseren toxischen Dosen dargereicht wird, im Organismus verhältnismäfsig beständig ist. Man mufs daher annehmen, dafs sie wenigstens zum Teil Verbb. eingeht, indem wahrscheinlich auch im lebenden Organismus *Cyanhämoglobin* entsteht. Man kann daher Blausäure, auch wenn ihre toxischen Wrkgg. verschwunden sind, nachweisen und die Behauptung (vgl. GANASSINI, Boll. Chim. Farm. **43**. 715; C. **1904**. II. 718. 1663), dafs sie bei ihren toxischen Wrkgg. vollständige Umwandlung erfahre, ist unhaltbar. Die Eliminierung der Blausäure geschieht durch die Lungen auch bei Darreichung nichttödlicher Dosen, und zwar verhältnismäfsig langsam, was im Einklang steht mit der Beständigkeit der vom Gift im Organismus eingegangenen Verbb. Zum Nachweis der Ausscheidung der Blausäure wurde die Atmungsluft durch gelbes HgO geleitet, das

Filtrat dann mit sd. KOH behandelt und mit dem Filtrat hiervon nach VITALI auf Blausäure geprüft. (Boll. Chim. Farm. **45**. 367—72. Mai.) ROTH-Cöthen.

Gärungschemie und Bakteriologie.

T. Takahashi, *Eine neue Varietät von Mycoderma als Ursache einer Saké-Krankheit.* Vf. hat aus einem umgeschlagenen Saké (*Reiswein*) eine neue Mycodermavarietät isoliert, deren Eigenschaften und Verhalten beschrieben werden. Die Hefe, die Vf. M. saprogenes saké nennt, ist sehr widerstandsfähig gegen A., den es schnell zu CO_2 und H_2O oxydiert, wobei nur Spuren von organischen SS. gebildet werden. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 101—4. April.) MACH.

Lucien Levy, *Über den Ursprung der Hefen.* Eine Erörterung der Arbeiten von VIALA und PACOTTET (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 458; C. **1906**. I. 1179), deren Studien über die *Anthraknose* des Weinstocks und der Platane die Frage nach dem Ursprung der Hefen so weit gefördert haben, daſs man sagen kann: Der isolierte Pilz (Manginia) läſst sich durch Züchtung in geeigneten Medien in Hefezellen umwandeln, die alle Kennzeichen der wahren Hefe besitzen. Die von der Manginiahefe erzeugte, d. h. die von ihr vertragene *Alkohol*menge betrug zunächst nur 1% der Nährlsg., hat sich aber inzwischen auf 1,5% steigern lassen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1222—29. Mai.) MACH.

H. B. Hutchinson, *Über Kristallbildung in Kulturen denitrifizierender Bakterien.* Die bei der Denitrifikation von Denitrifikationsbakterien in GILTAYscher Lsg. entstehenden Kristalle bestehen aus $MgHPO_4 + 3H_2O$. Die Citronensäure des Nährbodens wird dabei in CO_2 und W. (Na_2CO_3-Bildung) gespalten. Die Kristallausscheidung scheint von der Alkalinität abhängig zu sein, ebenso von der Gröſse der Oberfläche der Nährfl. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 326—28. 19/5. Göttingen. Landw. bakt. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Paul Regensburger, *Vergleichende Untersuchungen an drei obergärigen Arten von Bierhefe.* Es handelt sich hierbei hauptsächlich um morphologische u. kulturelle Studien über Hefe Rio, Oberhefe 25 u. 170; erstere entstammt einer obergärigen Brauerei in Rio de Janeiro, die zweite einer Kelheimer Weizenbrauerei und die dritte einer französischen Brauerei. Hervorzuheben sind von ihren chemisch-physiologischen Eigenschaften, daſs die Hefe 25 dem selteneren Typus der niedrigvergärenden Hefen, die beiden anderen den hochvergärenden (Typus Frohberg) angehören. Auch das Verhalten gegen Melitriose, dem bekannten Mittel zur Differenzierung von obergäriger u. untergäriger Bierhefe, lieſs einen Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Hefegruppen erkennen, da sie, im Gegensatz zu den untergärigen Hefen, nur einen geringen Teil der Melitriose vergoren hatten. Der in den allermeisten Fällen bei obergärigen Hefen zu konstatierende Mangel an dem Melibiose spaltenden Enzym, Melibiose, kennzeichnet die genannten Hefen ebenfalls als obergärige. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 289—303. 19/5., 438—81. 15/6.) PROSKAUER.

Franz Fuhrmann, *Zur Kenntnis der Bakterienflora des Flaschenbieres. I. Pseudomonas cerevisiae.* Vf. beschreibt diesen im Flaschenbier vorkommenden Mikroorganismus genauer; er gehört zu den Langstäbchen, vergärt in Traubenzuckerbouillon den Zucker nicht, bildet aus Pepton kein Indol, und verträgt nicht die Ggw. von 6% A. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 309—25. 19/5. Graz. Bot. Inst. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

N. Hielte Claussen, *Beobachtungen betreffend das Vorkommen der Bierpediokokken.* (Vgl. Z. f. ges. Brauw. **27**. 717; Wchschr. f. Brauerei **23**. 69; C. **1904**. I. 1028; II. 1065; **1906**. I. 1039; II. 541.) Sowohl der Pediococcus damnosus, wie perniciosus läfst sich durch das gleiche vom Vf. genauer beschriebene Verf. aus der Natur direkt isolieren. Die zwischen den beiden Organismen bestehenden Unterschiede können auf keine von Brauereiverhältnissen abhängige, wechselnde Virulenz einer einheitlichen Spezies zurückgeführt werden, sondern sind bis auf Weiteres als Artcharaktere aufzufassen. Es war möglich, die bierschädlichen Eigenschaften eines aus der Natur stammenden Pediococcus bei direkter Züchtung in gärender Würze sofort im vollen Umfange zum Vorschein zu bringen. Das V. der Bierpediokokken in der Natur scheint ein verhältnismäfsig sparsames zu sein. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 397—400. 6/7. [Mai.] Chicago. WAHL-HENIUS' Inst. of Fermentol.)
PROSKAUER.

M. Raciborski, *Einige Chemomorphosen des Aspergillus niger.* Die durch Einw. von chemischen Reizen entstehenden Bildungsabweichungen werden nach dem Vorschlage von J. SACHS u. C. HERBST Chemomorphosen genannt. Vf. studierte den Einfluſs des Thiosulfats auf die Chemomorphose des Aspergillus niger; dasselbe führte die Ablagerung von Schwefel in allen Zellen des Pilzes herbei. Der Schwefel wird später meist in Gips umgewandelt. Auch bei anderen Pilzen (Basidiobolus ranarum, Thamnidium elegans, Mucor pyriformis, Rhizopus nigricans, Botrytis cinerea, Penicillium crustaceum) wurde das Verhalten gegen Thiosulfat untersucht, wobei sich Differenzen ergaben, sowohl was die Menge des extracellular gebildeten Schwefels und H_2S, wie auch des intracellularen Schwefels und der Hemmung der Sporenbildung anlangt. Tetrathionat wird vom Aspergillus nicht gebildet, sondern nur wenig Sulfit, wogegen die gröfste Menge des Schwefels als Sulfat in der Nährlösung vorhanden ist.

Die weiteren Unterss. erstrecken sich auf die Wrkg. des Chlf., des Jods und seiner Verbb. (JK, JNH_4, Jodantipyrin, C_3H_5J, CHJ_3, Jodol). Jodide in schwacher Konzentration u. Jodion wirken nicht giftig, Jodate sind wenig wachstumshemmend, ohne Sporenbildung zu verhüten, und unl. organische Jodverbb. verhalten sich gegen Asp. niger neutral. Chemomorphosen waren am leichtesten in Nährlsgg. zu erhalten, welche Jodate oder Perjodate (event. neben Stärke) enthielten. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 764—78. Dezember 1905.) PROSKAUER.

F. Rothenbach, *Fortzüchtung von Reinzucht-Essigbakterien und ihre Übertragung in den Betrieb.* Vf. gibt Vorschriften, um die auf Gelatine oder Agar gewachsenen Essigbakterien, welche mehr oder weniger sowohl ihre Fähigkeiten verloren haben, viel S. zu bilden, als auch auf Fll. unter Entw. von Häuten gut zu wachsen, wieder zur ursprünglichen Säurebildung zu veranlassen. Man muſs sie zu diesem Zwecke zunächst auf mit W. verd. Wein, Bier oder einer anderen geeigneten Kulturfl. von mittlerem Alkoholgehalt aussäen und dann, nachdem die Bakterien sich wieder an diese Wachstumsverhältnisse gewöhnt haben, den Gehalt an A. u. S. der Nährfl. langsam steigern. Die gegebenen Vorschriften gelten nicht nur für die Züchtung der Bakterien, die zur Erzeugung von Essig nach dem Orleansverf., sondern auch in Schnellessigbildnern verwendet werden sollen. (Deutsche Essigindustrie **10**. 162—63. 18/5. 169—70. 25/5.) PROSKAUER.

N. L. Söhngen, *Über die Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle verwenden.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11**. 307—12. Delft. Lab. d. Mikrobiol. d. techn. Hochsch. — C. **1906**. I. 949.) PROSKAUER.

T. H. Lloyd, *Die bakteriologische Prüfung von Desinfektionsmitteln.* Vf. erörtert

die Vorsichtsmafsregeln, die man bei Prüfung des desinfektorischen Wertes von Chemikalien im Auge behalten mufs. Hierzu gehört die Zeit, das Alter der Kultur, das Nährmedium, in welches die Bakterien nach Einw. des Desinfektionsmittels eingeimpft werden, die Temperatur bei der Einw. und Züchtung, die Veränderung der Widerstandskraft einzelner Bakterienarten und das Verhältnis der Kultur zur Menge des Desinfektionsmittels. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 405—9. 15/5. [28/2.*].)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Bohlmann, *Beitrag zur Milchversorgung der Stadt Dortmund.* Die Abhandlung enthält die Ergebnisse der vom Vf. ausgeführten Milchkontrolle. 17% aller Proben besafsen nicht den polizeilich festgesetzten Minderfettgehalt, und ein grofser Teil hatte daher nicht den erforderlichen Nährwert. Durch die Säuretitrierung (vgl. WOLFF, Hygien. Rdsch. **13**. Nr. 24) suchte Vf. die Frische der Milch festzustellen. Bestimmt wurde ferner der Keimgehalt der Dortmunder Milch. (Pharm. Centr.-H. **47**. 493—504. 21/6. Dortmund. Städt. Luisenhosp.) PROSKAUER.

M. Schtscherbakow, *Über das Altern des Weines.* Der Vf. bespricht zunächst den Stand unserer Kenntnisse über die Gärung u. des Altern des Weines. Um an das Studium dieser letzteren Erscheinung herantreten zu können, ist es notwendig, mit der Gärung und den Prodd. derselben näher bekannt zu werden und den Bildungsgang dieser Prodd. kennen zu lernen. Zu dem Behufe hat der Vf. zunächst die B. und den Zerfall der flüchtigen u. nicht flüchtigen Ester, der flüchtigen SS., die Veränderung des gesamten Säuregehaltes etc. während der Gärung studiert. Über die Art und Weise, in der die Verss. angestellt wurden, desgleichen in Bezug auf die angewandten analytischen Methoden sei auf das Original verwiesen. — Im allgemeinen konnte gezeigt werden, entgegen der Meinung von DUCLAUX (Traité de microbiologie, T. III), dafs zwischen der B. von A. und von flüchtigen Säuren während der Gärung eine bestimmte Beziehung besteht, und dafs wir also nicht zwei völlig unabhängige Prozesse vor uns haben. — Trägt man als Abszisse die Zeiten, als Ordinaten die während der Gärung des Weinmostes entstehenden Alkoholmengen auf, so erhält man eine anfangs (20 Tage) steil ansteigende Kurve, die nach Erreichung des Maximums der Abszissenachse parallel verläuft. Diese Kurve zeigt aber Knicke; es gibt also während der Gärung Perioden, in denen eine Verminderung der produzierten Alkoholmenge stattfindet. — Die Kurve für die unter den gleichen Bedingungen entstehenden Massen von flüchtigen Säuren verläuft im ersten Teil der Alkoholkurve analog. Nach Erreichung des Maximums sinkt die Kurve, die Menge der SS. nimmt ab. Die Säurekurve zeigt neben den Knicken der Alkoholkurve noch viele andere; es findet neben dem allgemeinen Verlauf des Prozesses der Säurebildung also noch ein gewisses Schwanken statt. — Auf Grund seiner Daten kommt der Vf. zur Meinung, dafs nicht nur der Alkohol, sondern auch die flüchtigen SS. Produkte sind, welche durch die Wirkung des gleichen Fermentes, der Zymase, auf dem Zucker entstehen. — Die Hauptmenge der flüchtigen SS. entsteht während der Gärung, nicht nach derselben; sie wird dann im Gegenteil geringer. Die letztere Erscheinung ist dadurch zu erklären, dafs erstens gewisse Enzyme zersetzend auf SS. wirken können (z. B. auf Milchsäure nach BUCHNER u. MEISENHEIMER), zweitens andere SS. bei den Ernährungsprozessen der Hefe vernichtet werden. — Die Menge der durch Selbstgärung der Hefe entstehenden flüchtigen SS. ist unter gewöhnlichen Bedingungen äufserst gering. — Veränderlichkeit der Menge der flüchtigen Säuren beim Aufbewahren des Weines. Die Menge der flüch-

tigen SS. ist beständigen Prozessen der Neubildung und des Zerfalles ausgesetzt; nur durch fortlaufende tägliche Kontrolle läfst sich das Maximum der B. dieser Verbb. ermitteln. Nach der Gärung erreicht sie allmählich ein Minimum, um im Verlaufe von 2—3 Jahren sich wieder um das Doppelte oder Dreifache zu vermehren. Der Grund dieses erneuten Ansteigens ist, wie nachgewiesen wird, bei vollkommen gesunden Weinen und unter Voraussetzung normaler Aufbewahrungsbedingungen in der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs zu suchen. — Diese Tatsachen sind bei der Beurteilung von Weinen und bei Weinanalysen in Betracht zu ziehen, denn die analytisch ermittelte Menge der flüchtigen Säuren dient häufig als Faktor bei der Wertbeurteilung von Weinen.

Die Bildung der Ester und die Veränderlichkeit ihrer Menge. Nach den physikalischen Eigenschaften unterscheidet man im Wein flüchtige und nicht flüchtige Ester. Sie werden zumeist während der energischsten Alkoholgärung gebildet, nach Beendigung derselben in geringerer Menge. Die Kurven der B. beider Klassen von Estern zeigen während der Gärungsperiode grofse Ähnlichkeit. Die flüchtigen Ester entstehen in geringerer Menge als die nicht flüchtigen. In beiden Fällen bemerkt man an den Bildungskurven, an Stelle eines zu vermutenden gleichmäfsigen Ansteigens, nach Erreichung eines Maximums eigentümliche Sprünge und Knicke, welche auf eine fortwährende Entstehung und eine fortlaufende Vernichtung der Ester weisen. Als wirkendes Agens in diesen Prozessen sind die von der Hefe erzeugten Enzyme anzusehen. Die Esterbildung während der Gärungsperiode ist also nicht als gegenseitige Einw. von Alkohol u. Säure im gewöhnlichen Sinn zu betrachten; sie ist vielmehr als Resultat der Lebenstätigkeit der Hefeorganismen anzusehen. Auch sind die derartig erzeugten Ester nur als Zwischenprodd. in Betracht zu ziehen; sie dienen weiter zur B. anderer, nicht näher erforschter Substanzen.

Im weiteren Verlauf seiner Forschungen beschäftigt sich der Vf. mit dem Einfluſs der Heferasse auf die B. von Estern. Auch die Temperatur ist von Wichtigkeit. Sie begünstigt bis zu einer bestimmten Grenze, welche je nach der Verschiedenheit der Weinsorte schwankt, die vermehrte B. von Estern. Steigt die Temperatur über diese Grenze hinaus, so bewirkt sie den Zerfall dieser Verbb.

In Bezug auf die Veränderlichkeit der Estermenge beim Aufbewahren unter gewöhnlichen Bedingungen ist die folgende Regelmäfsigkeit zu konstatieren: die Menge der nicht flüchtigen Ester nimmt, entgegen der Meinung von BERTHELOT (Chimie végetale et agricole 4. 385), mit dem Alter des Weines ab; die Entw. des Wohlgeschmackes beim Altern des Weines ist also in anderen Faktoren zu suchen. Die Menge der flüchtigen Ester hingegen erfährt eine Vermehrung. — Die Gesamtmenge der Ester vermindert sich mit den Jahren: Je mehr sich das Bukett des Alters im Weine zeigt, je mehr sich der Geschmack erhöht, um so gröfser ist die Verminderung der Estermenge.

Die Veränderlichkeit des Säuregehaltes ist während der Gärungsperiode ziemlich groſs; die intensivste Erhöhung des Säuregehaltes fällt in die Zeit der B. der gröfsten Alkoholmenge. Dieses Verhalten findet durch die Arbeiten von BUCHNER und MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 620; C. 1905. I. 829) hinreichende Erklärung. — In allen Weinen findet bei der Aufbewahrung unter normalen Bedingungen im Anfang eine bedeutende Verringerung der absoluten, durch Titration bestimmten Säuremenge statt. Später ändert sich der Säuregehalt wenig; der Geschmack jedoch wird ein angenehmerer, weniger saurer; diese Tatsache weist auf eine Veränderung des Charakters der S. — Der Gehalt an Milchsäure schwankt sehr u. steht in Abhängigkeit von der Heferasse. Im allgemeinen wächst er mit dem Alter des Weines.

Der Wein kann nicht als bloſse Lsg. verschiedener Substanzen angesehen werden, in welcher sich allmählich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Er ist viel-

mehr einem Lebewesen, der organisierten Substanz zu vergleichen, die unter dem Einfluſs von Enzymen beständigen Veränderungen unterworfen ist. (Winogradstwo i Winodjelie 22/7. [12/1.] Bessarabische Weinbauschule. Sep. v. Vf. 37 SS.) LUTZ.

Karl Micko, *Hydrolyse des Fleischextraktes.* In Fortsetzung seiner Unterss. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 393—415; C. **1905**. I. 1379) konnte Vf. in der sirupartigen M., welche den rohen Aminosäuren beigemengt waren (Fraktion II.), Glykokoll nachweisen; dasselbe ist offenbar als ein Spaltungsprod. des Sirups aufzufassen. Daneben wurden noch ebenfalls sirupartige, N-haltige Prodd. erhalten, welche Säurecharakter besaſsen. — Bei der weiteren Verseifung der Ester wurde in der Fraktion III. hauptsächlich Leucin gefunden, daneben dürfte Isoleucin und vielleicht auch Aminovaleriansäure vorhanden gewesen sein; auſserdem waren noch beträchtliche Mengen eines N-haltigen Sirups vorhanden. — Die Fraktion IV. bestand neben etwas Isoleucin u. Asparaginsäure zum gröſsten Teil aus Leucin; in dem gleichfalls wieder vorhandenen N-haltigen, sauren Sirup wurde noch etwas Bernsteinsäure nachgewiesen. — Die Aminosäure der Fraktion V. bestand fast aus Asparaginsäure; die Ester der äth. Lsg. enthielten Schwefelkörper. — Aus der Fraktion VI. wurde Glutaminsäure in beträchtlicher Menge gewonnen. — In den bei der Veresterung des ursprünglichen Fleischextrakts erhaltenen *Salzrückständen* konnten hauptsächlich NH_4Cl, KCl, Kreatin u. Kreatinin nachgewiesen werden.

Die Menge der *Ausbeute* an Aminosäureestern beträgt 20% der organ. Substanz des Fleischextrakts, welche zu ca. 60% anzunehmen ist. Den wichtigsten Bestandteil bildet das Kreatin, bezw. Kreatinin, welche, wie Verss. zeigten, nicht an der Veresterung der Aminosäuren teilnehmen. Von Aminosäuren wurden gefunden: in erster Linie Glutaminsäure, sodann Alanin, Leucin mit Isoleucin, Asparaginsäure u. Glykokoll. Auffällig ist die groſse Menge der aus den Estern nach Verseifung erhaltenen sirupartigen Stoffe, welche sich vielleicht bei der nicht allzuraschen Verarbeitung des Estergemenges durch irgend welche Kondensationen gebildet haben mögen. Die geringe Menge des gefundenen Glykokolls beweist, daſs die Mengen der in der beschriebenen Weise gefundenen Aminosäuren nicht der Wirklichkeit entsprechen; deshalb beabsichtigt Vf. auf Grund der gewonnenen Erfahrungen eine nochmalige Unters. des Fleischextrakts vorzunehmen. — Zum Schluſs der Arbeit teilt Vf. seine Erfahrungen über die vereinfachte Elementaranalyse nach DENNSTEDT sowie über die angewendete Kjeldahlbest. mit. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 705—29. 15/6. Graz. Staatl. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.) DITTRICH.

G. de Salas, *Kaffeeglasierung.* Vf. beschreibt die verschiedenen Verff., welche dazu dienen, geröstete Kaffeebohnen durch Überzüge zu konservieren und minderwertigem Kaffee ein besseres Aussehen zu geben, und gibt die Methoden zur Auffindung derartiger Verfälschungen an. Zucker, Dextrine, Glycerin, Eiweiſs, Gelatine etc. sind unschädlich für die Gesundheit und lassen sich auch leicht in einem wss. Auszug nachweisen; wesentlich bedenklicher ist die Verwendung von Harzen in wss. Boraxlsgg., welche beim Abdampfen eines wss. Auszuges durch HCl abgeschieden und leicht nachgewiesen werden können. (Rev. intern. falsific. **19**. 44—45. März-April. Madrid. Städt. Lab.) DITTRICH.

Analytische Chemie.

S. H. Collins, *Scheiblers Apparat für Kohlensäurebestimmung in Carbonaten; eine verbesserte Konstruktion und Gebrauchsanweisung für genaue Analysen.* Die

wichtigsten Fehlerquellen bei der volumetrischen Best. der CO_2 in SCHEIBLERs App. (durch die Einw. verd. SS. auf Carbonate) sind der Einfluſs äuſserer Wärme u. die Löslichkeit des CO_2 in der Mutterlauge. Die Wärmewirkung wird dadurch ausgeschaltet, daſs der ganze App. in einem hohen, cylindrischen Glasgefäſs unter W. gebracht wird (Fig. s. Original), dessen Temperatur dann zugleich die des App. ist. Die Löslichkeit muſs durch eine Korrektur des Resultates in Anrechnung gebracht werden, indem man zu dem in der Bürette abgelesenen Gasvolumen (g) den Wert $\frac{a \cdot s \cdot g}{f + g - a}$ addiert. (a = Vol. der verd. S.; s = Absorptionskoeffizient, f = Inhalt des Zers.-Gefäſses.) Eine Änderung des Absorptionskoeffizienten tritt nur dann in praktisch merklicher Gröſse ein, wenn bei der Zers. der Carbonate sehr konz. Salzlagg. gebildet werden; gewöhnlich wird der Wert für W. brauchbar sein. Eine Absorption durch das Sperrwasser der Bürette, wie sonst vielfach angenommen wird, kommt nicht in Betracht.

Zur bequemeren Umrechnung der Analysenzahlen in das Gewichtsmaſs hat der Vf. mehrere Tabellen zusammengestellt und einen Rechenschieber konstruiert (vgl. Original), der nach Einstellung auf die Versuchsdaten sofort die Gewichtsteile CO_2 oder $CaCO_3$ abzulesen gestattet. Bei der Ausführung der Analysen ist es zweckmäſsig, das Zersetzungsgefäſs in konstanter Gröſse zu verwenden und die zur Zers. nötige verd. S. in einem räumlich geeichten Gefäſs einzubringen. Unbedingt notwendig ist es, vor dem Ablesen das Zers.-Gefäſs kräftig umzuschütteln. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 518—22. 15/6. [15/2.*] Newcastle.) FRANZ.

A. Kleine, *Apparat zur Arsenbestimmung.* Nebenstehender Destillationsapparat zur *Bestimmung von As in Erzen, Eisen und Stahl* nach LEDEBUR besteht nur aus Destillationskolben u. Kühler (vgl. Fig. 28), während der Scheidetrichter überflüssig ist; an dessen Stelle ist ein senkrechter Eingufstrichter eingeschmolzen, welcher mit einem eingeschliffenen, langstieligen Stopfen verschlossen wird. Durch Füllen des Eingufstrichters, zunächst mit der zum Nachfüllen nötigen HCl, zuletzt mit W., ist die untere Öffnung desselben absolut dicht. Der Rand des Kühlerhalses ist zu einem kleinen Trichter erweitert, um auch hier Flüssigkeitsverschluſs herstellen zu können. — Bei diesem App. kann die HCl auch während des Kochens einfliefsen, der Destillationsrest kann leicht entfernt werden, u. das Spülen des Kolbens ist leicht ausführbar. — Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Stahl u. Eisen **26**. 664—65. 1/6.; Chem.-Ztg. **30**. 585. 13/6.) BLOCH.

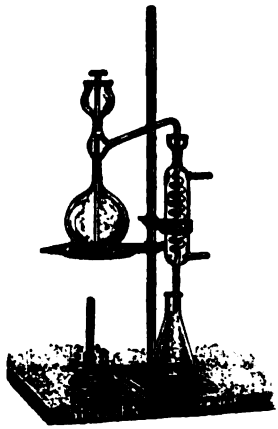


Fig. 28.

Fr. v. Konek, *Über elektrische Elementaranalyse.* (Vgl. Chem.-Ztg. **28**. 1126; C. **1905**. I. 290 und HOLDE, S. 161.) Vf. arbeitet seit $3^1/_2$ Jahren mit einem Ofen mit längerem u. kürzerem Heiskörper und nur einem Widerstand für die vordere Heizspirale. Letztere funktioniert noch heute so wie bei der ersten Analyse. Nur bei schwer verbrennlichen Kohlen u. solchen Substanzen, welche N-haltige, schwierig verbrennbare Kohle abscheiden, benutzt er (höchstens 20 Minuten lang) die kürzere Heizspirale, schaltet dann aus u. führt die Verbrennung durch langsames Zurückziehen der vorderen Spirale bis über das Schiffchen zu Ende. Gut bewährt sich

das am Kopf des elektrischen Ofens angebrachte KOPFERsche Bleisuperoxyd-Luftbad. Im Falle von leichtflüchtigen Substanzen wird vor dem Einführen der Schiffchen nur der vordere Röhrenofen eingeschaltet (ein trockner Luftstrom entfernt auch aus dem rückwärtigen Teil des Verbrennungsrohres etwaige Feuchtigkeit). Die CuO-Schicht wird rotglühend, während vom Asbestpfropfen, der die CuO-Schicht nach hinten abschließt, der übrige Rohrteil kalt bleibt; man schließt nun den Absorptionsapp. an, führt die in Eis-Kochsalzmischung abgekühlten, substanzführenden Röhrchen nach Abbrechen ihrer Kapillare möglichst rasch ein u. stellt die Schiffchen je nach der Flüchtigkeit des zu verbrennenden Körpers 10—20 cm entfernt vom Asbestpfropfen und läßt sofort O eintreten; dann schaltet man den hinteren Röhrenofen für 1—2 Min. in den Stromkreis, durch den so entstehenden lind-lauen Gasstrom wird die leichtflüchtige Substanz aus dem Wägeröhrchen heraus über das glühende CuO und das 180—200° warme PbO_2 destilliert; je nach Bedarf schaltet man den rückwärtigen Ofen wieder für kurze Zeit ein u. rückt mit demselben der Substanz näher, rollt ihn schließlich auch ganz über das Schiffchen u. führt die Verbrennung so zu Ende. — Die Verbrennung mit dem elektrischen Ofen ist nach dem Vf. auch bei schwer-, schwerst- und leichtflüchtigen Substanzen der mit dem Gasofen überlegen.

100%ig. Alkohol stellt Vf. durch Kochen von gewöhnlichem, absolutem oder 96%ig. mit überschüssigem 2—10%ig. Magnesiumamalgam dar; er destilliert dann nach 1—2 Stdn. vom Hg und $Mg(OH)_2$ ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2263—65. 7/7. [11/6.] Budapest. I. Chem. Univ.-Lab. u. technolog. Lab. der Chem. Central-Versuchsstation.) BLOCH.

Arthur A. Noyes, *Ein System der qualitativen Analyse, das fast alle metallischen Elemente einschließt. II. Teil. Analyse der Wolframgruppe.* (Forts. von S. 69.) Die Trennung der Oxyde, die nach dem Erhitzen auf 120° in HNO_3 unl. sind (hauptsächlich SiO_2, TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, Sb_2O_5, SnO_2, WO_3) hat ungeahnte Schwierigkeiten bereitet. Was diese Oxyde einschließen, wird dadurch eliminiert, daß man in HF löst und mit H_2S fällt. Der Nd. wird mit HNO_3 erhitzt, die Lsg. in dieser Gruppe nicht weiter berücksichtigt. Das Filtrat vom H_2S-Nd. wird mit H_2SO_4 eingedampft (dabei destilliert SiF_4 fort), mit NH_4OH u. $(NH_4)_2S$ versetzt u. nach längerem Digerieren filtriert. Der Nd. (Ta_2O_5, TiO_2, Nb_2O_5 sowie WO_3 und MoO_3) wird mit HCl + H_2O_2 erwärmt und filtriert. Unl. bleibt Ta_2O_5, es wird in HF gelöst, nach dem Zufügen von K_2CO_3 eingedampft, mit W. versetzt und aufgekocht; ein Nd. ($2K_2TaF_7$ Ta_2O_5) zeigt *Ta* an. Wird die Lsg. mit H_2O_2 gelb, so ist *Ti* zugegen. Die Lsg. wird mit H_2SO_4 eingedampft. Ein Teil wird mit HCl, Zn u. $HgCl_2$ behandelt. Tritt kein Nd. auf, so ist kein Nb vorhanden, erscheint ein Nd., so ist Nb, W oder Mo zugegen. Im ersten Fall wird der andere Teil der Lsg. mit Ammoniak versetzt, der Nd. mit Soda und Schwefel geschmolzen und W. zugesetzt. Der Rückstand wird in HF gelöst, mit H_2SO_4 eingedampft, verdünnt, über eine Zn-Stange gegossen und mit $HgCl_2$ versetzt. Ein Nd. zeigt *Nb* an.

Die wss. Lsg. des mit Na_2CO_3 + S geschmolzenen Nd. wird mit dem Filtrat u. Digest vom Schwefelammoniumnd. vereinigt. Die Lsg. enthält die Sulfammoniumsalze des Sn, SbAs, sowie des W u. Mo. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 u. Umschütteln wird filtriert; im Filtrat ist ein Teil des *W* als H_2WO_4 enthalten und wird durch Eindampfen, Erhitzen, Schmelzen mit Soda, Zufügen von HNO_3 und Kochen als H_2WO_4 nachgewiesen.

Der Sulfidnd. wird im H_2S-Strom erhitzt, wobei *As* als As_2S_3 sublimiert. Der Rückstand wird mit starker HCl gekocht, wobei $SnCl_2$ u. $SbCl_3$ in Lsg. gehen, und *Sn* durch Sublimatlsg. nachgewiesen wird. Der Rückstand (WS_2, MoS_2) wird mit

HNO_3 u. H_2SO_4 erhitzt, wobei W unl. bleibt, H_2MoO_4 in Lsg. geht, u. durch Zn u. KSCN der Nachweis von *Mo* gebracht wird (Rotfärbung).

Eine wirklich quantitative Trennung der Elemente ist sehr schwer, fast unmöglich. Vielleicht kann man die Fällung mit H_2S in HF-Lsg. zur Trennung von Sn und W von manchen anderen Metallen verwerten. Sb, As und Mo werden in Ggw. von HF nicht quantitativ gefällt. W geht nach dem Behandeln mit $(NH_4)_2S$ nie vollständig in Lsg. Grofse Mengen von Ti machen die üblichen Trennungsmethoden vollständig illusorisch. Beim Behandeln mit S. und H_2O_2 geht auch ein gut Teil Ta in Lsg., stört aber die nachfolgenden Proben nicht. Mit Farbrkk. kann man Nb nicht neben Ti nachweisen; aber das niedrige Titanoxyd reduziert $HgCl_2$ äufserst langsam, das Nioboxyd sofort. Dabei mufs aber Mo u. W vollständig entfernt sein. Da die feuchten WS_2, MoS_2 u. As_2S_3 in starker HCl nicht unerheblich l. sind, mufs das Glühen im H_2S-Strom eingeschaltet werden. Die Trennung von Mo u. W ist noch unbefriedigend.

Färbt sich die HF-Lsg., ohne dafs ein Nd. sichtbar wird, braun, so fügt man 1 ccm konz. H_2SO_4 zu, um das kolloidale MoS_3 zu koagulieren. Beim Fällen, Filtrieren etc. sind selbstverständlich nur Pt-Gerätschaften zulässig. 0,1 mg TiO_2 lassen sich noch durch die Gelbfärbung erkennen (TiO_2,xH_2O_2).

Eine Reihe von Probeanalysen u. Hilfsverss. wird angegeben u. systematisch durchgesprochen. 4 mg jedes Elements können gefunden werden, selbst wenn grofse Mengen störender, ähnlicher Elemente vorhanden sind, bei manchen Elementen auch noch kleinere Mengen. Grofse Mengen von Phosphat können den Nachweis des W stark beeinträchtigen. Ta und Nb können bei besonders ungünstigen Verhältnissen vorgetäuscht werden.

Auf die ausführlich mitgeteilten Vorversuche und Prüfungsanalyse seien die Analytiker hingewiesen. (Chem. News **93**. 179—81. 20/4. 189—92. 27/4. 205—7. 4/5. 216—18. 11/5. 226—27. 18/5. 239—40. 25/5. 250—52. 1/6. 262—63. 8/6.)

W. A. Roth-Greifswald.

C. Reinhardt, *Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen mit besonderer Berücksichtigung des maſsanalytischen Verfahrens.* Wie Vf. bereits (Stahl u. Eisen **1890**. 430) früher gefunden, eignet sich am besten zum Auflösen von Eisen HCl, D. 1,19. Jedoch ist der früher angegebenen Methode zur Best. von S im Fe das folgende maſsanalytische Verf. vorzuziehen, da es bei schneller Ausführung genaue Resultate liefert. Dasselbe beruht auf der Zers. des Stahles oder Roheisens mit HCl, D. 1,19, u. Auffangen der entwickelten Gase in ammoniakalischer Kadmiumacetatlsg., Behandeln des abfiltrierten Kadmiumsulfids im Überschufs mit gemessener Jodlsg. von bekanntem Gehalt unter Zusatz von HCl und Zurücktitrieren des Jodüberschusses in der mit Stärke versetzten Lsg. mit Thiosulfat, nach den Gleichungen:

$$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S; \quad H_2S + 2J = 2HJ + S;$$
$$CdS + 2J + 2HCl = CdCl_2 + 2HJ + S;$$
$$6J + 6Na_2S_2O_3 + 6HCl = 6NaCl + 3Na_2S_4O_6 + 6HJ.$$

Der vom Vf. benutzte App. besteht aus einem besonders konstruierten Kipp-schen Wasserstoffapp., der mit reinem Zink und verd. HCl (500 ccm HCl, D. 1,19, und 800 ccm W.) gefüllt wird. Derselbe ist durch eine Waschflasche, zu $^1/_4$—$^1/_2$ mit alkal. Bleilsg. gefüllt und durch ein leeres U-Rohr mit dem Entw.-Kolben verbunden, einem etwas weithalsigen Erlenmeyer, durch dessen doppelt durchbohrten Gummistopfen ein 100 ccm fassender Scheidetrichter mit seitlichem Ansatzrohr und ein schief abgeschliffenes Kondensationskugelrohr führt. Dasselbe leitet in das mit 100 ccm Kadmiumlsg. gefüllte Absorptionskölbchen, das noch mit einem etwas ammoniakal. Cd-Lsg. enthaltendem Kontrollcylinder in Verb. steht. — Darst. der angewandten Lsgg.: a) Cd-Lsg. 20 g $Cd(C_2H_3O_2)_2$ werden in 1 l 10%ig. NH_3 gel.

und filtriert. b) Jodlsg. 5 : 1000. 10 g J und 20 g KJ werden in 100 ccm W. gel., filtriert und zu 2 l mit W. aufgefüllt. Zur Aufbewahrung der Jodlsg. empfiehlt sich eine Flasche aus braunem Glas mit eingeschliffenem Stopfen, in welchem das Heber- und Blaserohr mit eingeschmolzen sind. c) Eine Thiosulfatlsg. 25 : 1000, ebenfalls in einer braunen Flasche aufzubewahren. d) Stärkelsg., 5 g fein geriebene Reisstärke werden mit 50 ccm W. behandelt, mit 25 ccm NaOH (250 : 1000) umgeschwenkt, mit 500 ccm W. übergossen, zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen u. nach Zusatz von 400 ccm W. filtriert. e) Saure Pb-Lsg., 50 g kristallin. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ werden mit 500 ccm W. u. 10 ccm 50%ig. Essigsäure erhitzt u. filtriert. f) Alkal. Bleilsg. 100 ccm der Lsg. e) werden mit 150 ccm NaOH erwärmt. — Man bestimmt sodann das Verhältnis der Thiosulfat- zur Jodlsg., wobei man, um unter völlig gleichen Bedingungen zu arbeiten, ein Filter hinzufügt, das allerdings kaum einen Einfluß auf das Resultat hat.

Zur Best. selbst werden 5 g Roheisen oder 10 g Stahl in dem Zersetzungskölbchen mit 10 ccm W. versetzt, umgeschwenkt, H kurze Zeit zum Verdrängen der Luft durchgeleitet u. dann vorsichtig mit HCl, unter schließlichem Erwärmen, zers. Nach vollendeter Zers. verstärkt man den eine Zeitlang unterbrochenen H-Strom, u. nach völligem Verjagen des H_2S aus dem Entw.-Kolben wird der Inhalt des Absorptionskölbchens filtriert, gut mit NH_3 ausgewaschen, das Filter in das Kölbchen noch einmal zurückgegeben u. mit 20—50 ccm Jodlsg. durchgeschüttelt. Die mit 20 ccm HCl versetzte und mit 200 ccm W. verd. Lsg. wird sodann mit Thiosulfat und Stärkelsg. titriert. — Die Titerstellung der Jodlsg. auf Schwefel kann entweder mit einem nach einer Normalmethode [z. B. der Kupferammoniumchloridmethode von MEINECKE (Z. f. angew. Ch. **1888**. 377) oder der Äthermethode von KRUG (Stahl u. Eisen **25**. 887; C. **1905**. II. 789)] genau auf Schwefel untersuchten Eisen oder aber jodometrisch (mit $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Kaliumdijodat oder Jodsäure) ausgeführt werden. (Stahl u. Eisen **26**. 799—806. 1/7.) ROTH-Cöthen.

L. Mathieu, *Vergleich der Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure.* Von den verschiedenen Methoden zur Best. der SO_2 im Wein gibt die von RIPPER (J. f. pr. Chem. N. F. **46**. 428; C. **93**. I. 280) für die Gesamt-SO_2 gute Resultate, ebenso die von HAAS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 154; C. **82**. 427); in der Modifikation von BILLON (Bericht des V. Kongresses für angew. Chemie) ist letztere auch zur Best. der freien SO_2 gut anwendbar. (Rev. intern. falsific. **19**. 56—57. März-April. Beaune [Côte d'Or]. Önolog. Station der Bourgogne.) DITTRICH.

Erich Grafe, *Methodisches zur Ammoniakbestimmung in tierischen Geweben.* Die vom Vf. als die vorteilhafteste zur Best. des NH_3 angegebene Methode, besteht im folgenden. Zwei bis drei Proben der fein zerkleinerten frischen Organe von 50 g werden mit 100 ccm konz. NaCl-Lsg., 50 ccm A. u. 100 ccm destilliertes W. in den Destillationskolben gefüllt und dann 50 ccm gesättigte Sodalsg. hinzugefügt. Die vorgelegten PELIGOTschen Röhren werden mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und ebensoviel dest. W. beschickt u. im Vakuum bei 25—28° überdestilliert. In den ersten 3 Stdn. soll über diese Temperatur nicht hinausgegangen werden, später wird die Temperatur auf 36—37° erhöht; nach 6—7 Stdn., vom Beginn des Siedens gerechnet, ist die NH_3-Austreibung beendet. Als Indikator bei der Titration wurde Lakmoid-Malachitgrün benutzt. Gehalt der verschiedenen Kaninchenlebern an NH_3 mittels der Methode bestimmt, schwankte zwischen 7,63 und 9,90 mg pro 100 g Organmenge (im Mittel 8,52 mg), der der Muskulatur zwischen 13,99 u. 17,46 mg für 100 g Substanz (im Mittel 15,75 mg). Der mittlere Fehler der Bestst. beträgt bei der Methode 0,9%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 300—14. 21/7. [3/6.] Berlin. Chem. Abt. des physiolog. Inst.) RONA.

J. A. Goode und **F. M. Perkin**, *Bemerkungen über die Gutzeitsche Probe auf Arsen.* Bei der GUTZEITschen Probe wird — wie bei MARSH-BERZELIUS — durch die Einw. nascierenden Wasserstoffs AsH_3 erzeugt, der durch Gelbfärbung von Quecksilberchloridpapier erkannt wird. Obwohl nun diese Rk. sehr empfindlich ist, ist sie für quantitative Beistt. unbrauchbar, da die Unbeständigkeit der Färbungen, auch wenn diese durch NH_3 schwarz geworden sind, die Aufstellung einer Skala, von Vergleichstönungen unmöglich macht. Trotz vieler Verss. konnten diese Schwierigkeiten nicht überwunden werden. Als einzigen Ausweg empfehlen die Vff., neben dem analytischen Vers. mehrere mit bekannten Arsenmenge in Gang zu setzen, um so jedesmal die Skala neu aufzustellen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 507—10. 15/6. [7/5.*] London.) FRANZ.

N. Tarugi und **A. Bigazzi**, *Nachweis minimaler Mengen von Arsen in organischen Substanzen.* Vff. haben die Methode von GAUTIER (Gaz. chim. ital. **33**. I. 448; C. **1903**. II. 524. 772) nach dessen Auseinandersetzung mit TODESCHINI (Boll. Chim. Farm. **41**) geprüft u. gefunden, daſs bei derselben niemals das ganze Arsen in die wss. Lsg. übergeht. Ein Teil desselben kann mit der verkohlten M. unl. zurückbleiben. Auch bei genauer Befolgung der Angaben GAUTIERS konnten Vff. dessen Ergebnisse nicht bestätigen. Die Verluste an Arsen betrugen bis zu 31% in Übereinstimmung mit dem früheren Befund von TARUGI (Gaz. chim. ital. **32**. II. 380; C. **1903**. I. 668) und TODESCHINI. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 359—64. 14/6. 1906. [1/8. 1905.] Pisa. Chem.-pharm. Inst.) ROTH-Cöthen.

P. F. Dujardin, *Einiges aus der metallographischen Technik.* Vf. beschreibt die Technik der metallographischen Analyse unter besonderer Berücksichtigung der von LE CHATELIER und von Vf. selbst benutzten Methoden. Die Proben werden in kleine Stücke geschnitten, glattgefeilt und poliert, bezw. abgeschliffen, sodann geätzt, zweckmäſsig aber bereits vor der Ätzung u. Mk. geprüft. Zum Ätzen wird nunmehr allgemein eine Lsg. von 5%ig. alkoh. Pikrinsäure verwandt, doch muſs in Bezug auf die Methode der Ätzung und die verschiedenen vorgeschlagenen Ätzmittel auf das Original verwiesen werden. Vf. beschreibt ferner die für die Metallographie geeigneten Mikroskope u. Galvanometer; mittels der letzteren vermag man die bestimmten Temperaturen (kritische Punkte) entsprechenden Zustände des Gefüges festzustellen. (Stahl u. Eisen **26**. 522—28. 1/5. und 732—35. 15/6. Düsseldorf.) ROTH-Cöthen.

T. Slater Price u. **G. H. B. Judge**, *Die elektrolytische Fällung von Zink mit rotierenden Elektroden.* Die quantitative Best. von Zn gelingt in schwefelsauren Lsgg. von $ZnSO_4$ ohne weitere Zusätze, wenn man rotierende Kathoden verwendet. Man elektrolysiert in einem Scheidetrichter (um die Elektroden leicht waschen zu können), zunächst mit 4 Volt u. 0,25 Ampère, steigert die Stromstärke von 5 zu 5 Minuten u. elektrolysiert schlieſslich 20 Minuten lang mit 5 Volt u. 2 Ampère. Die Temperatur der Lsg. wird durch Kühlen der Zelle mit Eis oder strömendem W. stets unter 14° erhalten. Ein Gehalt an H_2SO_4 bis zu $^1/_6$ n. stört nicht. Von Zusätzen wirkt nur die Ggw. von 2 g Na_2CO_3 u. 1 g $NaC_2H_3O_2$ günstig, wie zahlreiche Beleganalysen zeigen.

Die Methode von KOLLOCK und SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1255; C. **1905**. II. 1284) mit rotierender Anode u. Hg-Kathode ist gleichfalls brauchbar, doch empfehlen die Vff., das Hg nicht im Elektrolysiergefäſs zu wägen, sondern in einen gewogenen Tiegel abzulassen. Auch bei diesem Verf. muſs ein zu groſser Überschuſs von H_2SO_4 vermieden werden. (Chem. News **94**. 18—20. 13/7.) BRILL.

N. Orlow, *Zur Technik der Analyse von Platinmetallen.* 1. *Rk. des Wasser-*

stoffsuperoxyds auf Osmium. Metallisches Os scheint, entgegen den übrigen Platinmetallen, H_2O_2 nicht katalytisch zu zers., sondern darin merklich in Lsg. zu gehen. Noch schneller löst sich $Os(OH)_4$ unter B. von OsO_4. Mit Osmiumsäure geschwärzte histologische Präparate, wie Fettgewebe, entfärben sich bei Behandlung mit H_2O_2 nach einigen Stunden vollständig. Aus Gemischen mit den übrigen Platinmetallen kann man das Os isolieren, indem man die mit Zn oder Mg ausgefällten Metalle mit H_2O_2 behandelt, wobei allein das Os in Lsg. geht und daraus leicht als OsO_4 in reiner Form erhalten werden kann.

2. *Wirkung des Jodsilbers auf Palladiumchlorid.* Frisch gefälltes AgJ, welches mit Halogenmetallen nicht in doppelte Umsetzung tritt, schwärzt sich bei Einw. einer $PdCl_2$- oder $PdBr_2$-Lsg. schnell unter B. eines Gemisches von PdJ_2 u. AgCl. Da lösliche Alkali- und Erdalkalijodide auch mit Salzen anderer Platinmetalle unl. Ndd. bilden, so läßt sich eine KJ-Lsg. nur mit gewissen Vorsichtsmaßregeln zur Trennung des Pd von den Platinmetallen verwenden. Behandelt man jedoch eine Lsg. von Metallchloriden mit frisch gefälltem AgJ, so verwandelt sich nur $PdCl_2$ in schwarzes Jodid, während andere Platinmetalle als Chloride in Lösung bleiben. Aus dem schwarzen Nd. läßt sich das Pd mittels KJ- oder Rhodankaliumlsg. ausziehen oder durch Erhitzen u. nachfolgende Behandlung mit Königswasser in Lsg. bringen. (Chem.-Ztg. **30**. 714—15. 21/7. St. Petersburg. Lab. d. kaiserl. gynäkolog. Inst.) HAHN.

Kardachew, *Die Halphensche Reaktion.* Vf. untersuchte, ob die HALPHENsche Rk. dem Baumwollensamenöl eigen sei, wie groß die Empfindlichkeit ist, u. ob sie immer einträte, und fand, daß sie nur dem Cotonöl eigen ist, daß sie auch bei Zusatz von nur 0,25—0,50% Cotonöl eintritt, daß bei 0,25% 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt werden muß, daß frisches Öl die Rk. besser gibt, da es nicht sauer ist, daß entfärbte Öle ebenfalls die Rk. zeigen, daß bei längerem Erwärmen über 150° oder kurzem Erhitzen auf 200—225° Cotonöl die Rk. nicht mehr gibt und im ersteren Falle auch seine physikalischen Eigenschaften verliert. Zur Entdeckung von Fälschungen müssen auch noch die Refraktion, die HÜBLsche Jodzahl und die RMZ. bestimmt werden. (Rev. intern. falsific. **19**. 53—54. März-April. Moskau. 11. Bericht des städt. Sanitäts-Lab. erstattet von Dr. S. BOUBUOW.) DITTRICH.

Fritz von Konek, *Einige Beobachtungen über elementaranalytische Aschebestimmung.* Wird bei einer Analyse Verbrennung und Aschebestimmung in einer Operation ausgeführt, so wird der Aschegehalt höher gefunden als bei einer gewöhnlichen Veraschung; erst bei nochmaligem Erhitzen des Schiffchens an der Luft sinkt der elementar-analytisch gefundene Wert auf den Wert der gewöhnlichen Best. Die Differenz ist auf unvollständige Dissociation der Erdalkali- u. Alkalicarbonate und auf verschiedene Flüchtigkeit einiger Alkalisalze zurückzuführen, bei eisenreichen Kohlen muß das Verhalten des Eisenkieses je nach der Verbrennung in Luft oder Sauerstoff beachtet werden. Sauerstoffokklusion durch anwesendes Platin kommt erst in zweiter Linie in Betracht. (Chem.-Ztg. **30**. 567—68. 9/6. Budapest. Lab. d. chem. Central-Versuchsstat.) FRANZ.

Vladimir Staněk, *Über die quantitative Bestimmung von Cholin und Betain in pflanzlichen Stoffen und einige Bemerkungen über Lecithine.* Zur Best. von Betain und Cholin in mehreren Pflanzenprodd. benutzt Vf. folgende Methode (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 83; C. **1906**. I. 968 und Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 113; C. **1906**. I. 1054): Die lufttrockene Substanz wird gemahlen, mit 96% A. extrahiert, der A. abdestilliert und die wss. Lsg. mit Barytwasser gekocht, das Filtrat vom Barium mit Tannin gefällt, der Überschuß des Reagens mit $Ba(OH)_2$ entfernt, das

Filtrat mit H_2SO_4 schwach angesäuert u. zum dünnen Sirup eingedampft, der Sirup auf etwa 20° Bé. verdünnt, schwach mit H_2SO_4 angesäuert und so lange Kaliumtrijodidlsg. zugefügt, bis keine weitere Fällung mehr eintrat. Nach 6-stdg. Stehen wurde die Fl. abgegossen, der Nd. mit W. abgespült oder auf dem WITTschen Filter abgesaugt. Das Filtrat wurde mit NaCl gesättigt, H_2SO_4 bis ca. 10% zugesetzt; mit Kaliumtrijodid gefällt. Beide Fraktionen des Perjodids werden vereinigt und mittels $CuCl_2$ und Cu in Chlorhydrate übergeführt. Nach dem Abkühlen wird das Cu_2J_2 abgesaugt, aus dem Filtrat das Cu mit H_2S gefällt, die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ist der Rückstand sirupartig, so enthält er viel Cholin-HCl; breiartiger, kristallinisch werdender Rückstand, der wl. in A. ist, weist auf größere Mengen von Betain. Im ersten Falle werden die Chlorhydrate in der 30—40-fachen Menge W. gel., mit Soda neutralisiert, etwa 2% $NaHCO_3$ zugesetzt und das Cholin mit Kaliumtrijodid gefällt. Das Filtrat wird mit NaCl gesättigt, stark mit H_2SO_4 versetzt und durch Kaliumtrijodid das Betainperjodid gefällt. Im zweiten Fall ist es vorteilhafter, den Hauptanteil desselben mit A. zu scheiden. — Von den begleitenden eventuell vorhandenen Basen, Trigonellin u. Muscarin geht ersteres bei der Fällung in die Betainfraktion, letzteres in die Cholinfraktion über. Es ist also stets notwendig, die Chlorhydrate auf ihre Identität zu prüfen. — Mit der erwähnten Methode wurden Korn, Hafer, Gerste, Weizen, Pferdebohnen, Linsen, Erbsen, Rübensamenknäule etc. geprüft; die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Auffällig ist die Abwesenheit von Betain in der Erbse, wo es durch das Trigonellin ersetzt ist, und im Hafer. Ggw. größerer Mengen Betain in manchen Samen (der Linse, Zuckerrübe, Pferdebohne, in den Blättern der Rübe), seine Verbreitung, wie der Umstand, daß er beim Keimen in die Keime übergeht, weisen darauf hin, daß Betain bei den Lebensprozessen der betreffenden Pflanze eine bedeutende Rolle spielt. — Weitere Beobachtungen (cf. Original), die zu der Annahme führen, daß in den betreffenden Prodd. Betainlecithin vorhanden ist, oder daß im äth. u. alkoh. Extrakt P-haltige Stoffe vorkommen, die kein Lecithin sind, werden weiter verfolgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 334—46. 21/7. [12/6.] Prag. Lab. der Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) RONA.

Arthur Carobbio, *Nachweis von Spuren von Resorcin.* Man bringt in ein Versuchsröhrchen 1 ccm eines Reagenzes, bestehend aus $ZnCl_2$ durch NH_3 zu einer klaren Fl. gel., und läßt dazu die Wand entlang 1—2 ccm des auf *Resorcin* zu prüfenden Ä. fließen. Bei Ggw. von 0,01—0,001 g Resorcin bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Fll. ein zunächst gelber Ring, der sich rasch grün, und schließlich nach einigen Minuten blau färbt. Bei 0,001—0,000 05 g Resorcin tritt die Gelbfärbung nach 5—10 Min., die Blaufärbung erst nach etwa ½ Stde. ein, bei Ggw. von nur Spuren von Resorcin beginnt die Rk. erst nach 5—6 Stdn. und nimmt 12—15 Stdn. in Anspruch. Fügt man zu dem entstandenen Ring vorsichtig alkoh. HCl, so schichtet sich diese zwischen dem Ring u. dem Ä. unter schwacher Rotfärbung, die sich beim Schütteln des Rohrs dem ganzen Ä. mitteilt. Man kann mit dieser Rk. noch 0,01‰ Resorcin in wenigen Minuten erkennen. Bei Ersatz des Ä. durch A. verzögern sich die einzelnen Färbungen; auch empfiehlt sich nicht ein Ersatz des $ZnCl_2$ durch $AlCl_3$. — *Hydrochinon* gibt unter denselben Bedingungen einen gelben Ring, der bald sich braunrot färbt; *Brenzkatechin* ergibt einen granatroten Ring. Wie Verss. zeigten, läßt sich Resorcin auch in Gemischen mit Hydrochinon, bezw. Brenzkatechin mit $NH_3 + ZnCl_2$ erkennen. *Adrenalin*, das die Phenolhydroxylgruppen ebenfalls in o-Stellung enthält, verhält sich gegen $NH_3 + ZnCl_2$ wie Brenzkatechin, d. h. liefert eine granatrote Färbung. (Boll. Chim. Farm. **45**. 365—67. Mai. [März.] Lodi.) ROTH-Cöthen.

K. Konto, *Über eine neue Reaktion auf Indol.* Beim Nachweis von Indol in gefaulter Eiweifslsg. wird die abkolierte Lsg. destilliert, bis ca. $^1/_3$ des Volumens übergegangen ist; das Destillat wird mit NaOH alkal. gemacht, destilliert, dann mit H_2SO_4 schwach angesäuert, wieder destilliert. Zu 1 ccm des NH_3-freien Destillates fügt man 3 Tropfen einer 4%ig. Formaldehydlsg. zu und läfst das gleiche Volumen kons. H_2SO_4 hinzufliefsen. Bei einer Spur von Indol färbt sich die ganze Fl. sofort prachtvoll violettrot. Kleine Skatolmengen stören die Rk. nicht. Bei Unters. von Fäces müssen diese mit W. zu einem Brei verrieben u. dann der Dest. unterworfen werden. 1 g Indol in 600000 ccm W. gibt die Rk. noch schwach, in 700000 ccm W. sehr schwach, in 800000 ccm nicht mehr. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 185—86. 21/7. [16/5.] Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

L. Maccagno und **Mizzi**, *Eine neue Methode der Fettbestimmung in der Milch.* Der von den Vff. für die Milchfettbest. konstruierte App. besteht aus zwei Behältern, welche mit einer in 8 Teile geteilten Röhre in Verbindung stehen; der Teilstrich 6 geht ringsherum, und auf der Rückseite steht der Buchstabe *R*. Der untere Behälter von etwa 9 ccm Inhalt hat die Form eines Kürbis und trägt in seinem oberen Teile auf der gleichen Seite wie *R* die eine Marke *L*; der obere Behälter ist nur eine trichterförmige Erweiterung des geteilten Rohres und schützt die aufschäumende Fl. vor Überfliefsen. Jeder Teilstrich entspricht 1 g Fett in 100 ccm, man kann also, da der einzelne Teilstrich noch in $^1/_2$ geteilt ist, bis auf $^1/_{10}$% genau ablesen. Die Ausführung ist folgende: Längs der Gefäfswand läfst man die Milch bis *L* fliefsen, fügt bis *R* von dem Reagens hinzu (68 ccm Äthylalkohol von 90°, 18 ccm Amylalkohol und 14 ccm NH_3), verstopft den App. und schüttelt einige Male gut um. Nach Entkorken erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Fl. zu Kochen beginnt (90°), entfernt vom Feuer und bringt durch Drehen zwischen den Händen die Fettkügelchen zum Aufsteigen. Man läfst nun einige Zeit ruhig stehen und liest ab. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der SOXHLETschen Methode erhaltenen gut überein. Der App. braucht für die Unters. nur geringe Mengen von Milch, was z. B. bei Frauenmilch wichtig ist, und ist im Gegensatz zu dem SOXHLETschen billig (2 Lire 50). (Rev. intern. falsific. **19**. 55—56. März-April. Turin. Hyg. Lab. der höheren Tierarzneischule.) DITTRICH.

A. Trillat u. Sauton, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kaseïns im Käse.* Das kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 794; C. **1906**. I. 1512) zur Best. der Eiweifsstoffe der Milch ausgearbeitete Verf. läfst sich auch zur Best. des nicht umgewandelten Kaseïns des Käses benutzen. 2 g Käse verteilt man in einem 100 ccm Becherglase in 10 ccm h. W., verdünnt die M. allmählich mit 50 ccm W. — harte Käse zerreibt man in einem Mörser mit schwach ammoniakalischem W., — erhitzt die Fl. 5 Minuten zum Kochen, gibt 0,5 ccm käuflichen Formols hinzu, kocht weitere 3 Minuten, fällt nach 5 Minuten, während welcher Zeit sich das Fett an der Oberfläche abgeschieden hat, das Kaseïn durch 5 Tropfen Essigsäure aus, sammelt nach erfolgter Klärung den weifsen, pulverförmigen Nd. auf einem gewogenen Filter, erschöpft die M. in einem Extraktionsapp. mit Aceton, trocknet bei 75—80° und wägt. Durch Verdunsten der Acetonlsg. erhält man den Fettgehalt des Käses. Gefunden wurden auf diese Weise in Camenbert: 18,20, in Gruyère: 31,34, in Gervais: 6,415, in Brie: 22,930, in halbreifem Roquefort: 11,65, in ganz reifem Roquefort: 7,10, in Holländer Käse: 31,5% unverändertes Kaseïn. Das Reifen eines Roquefort-Käses ergab sich aus einer Abnahme des ursprünglichen Kaseïngehaltes von 19,48% in 8, 15, 30 und 60 Tagen um 1,36, 7,83, 11,48 und 12,38%. — Das auf diese Weise abgeschiedene Kaseïn enthält keine fremden Stoffe und besitzt die Zus. der Eiweifsstoffe der Milch. Durch die Behandlung mit Form-

aldehyd werden die Peptone und Albumosen nicht unl. gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 61—63. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

S. S. Arlow, *Prüfung des Podaschen Verfahrens der Butteranalyse.* Unter den Verff., welche die Best. des Fettes und des W. in der Butter in verhältnismäfsig kurzer Zeit gestatten, ist besonders das von H. PODA (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 492; C. **1901**. I. 62) angegebene bequem ausführbar und gibt leidlich genaue Resultate. (Rev. intern. falsific. **19**. 54—55. März/April. Moskau. 12. Bericht des Sanitätslab.) DITTRICH.

Ch. Billon, *Neue Methode zur Glycerinbestimmung im Wein.* 1. *Best. in ungesuckerten Weinen.* 50 ccm Wein werden im Wasserbade auf 15 ccm in einer Porzellanschale konz., 10%ige Kalkmilch in geringem Überschufs zugegeben und zur Sirupdicke eingedampft. Den erkalteten Rückstand spült man nach Zerreiben mit einem Glasstab erst mit 2 × 5, sodann mit 10 ccm absol. A. und schliefslich mit Essigäther vollständig in ein 100 ccm-Kölbchen und füllt mit letzterem zur Marke auf; durch Essigäther wird in der alkoh. Lsg. alles Nicht-Glycerin niedergeschlagen. Nach lebhaftem Schütteln filtriert man, verdampft einen aliquoten Teil des Filtrates bei 80° auf einem Wasserbade und trocknet 1 Stde. bei 60—70°; der erhaltene Rückstand ist reines Glycerin. — 2. *Best. im Süfswein.* Bei höherem Gehalt an Zucker als 10 g ist das Glycerin bei obigem Verf. mit Zucker verunreinigt. Man setzt deshalb den auf 15 ccm eingedampften 50 ccm Wein die dem Zuckergehalt gleiche Menge gelöschten Kalk zu, dampft zur Sirupdicke, kocht den Rückstand auf dem Wasserbade 7—8-mal mit je 10 ccm A. aus, spült alles in ein 100 ccm-Kölbchen und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. Von dem Filtrat verdampft man einen aliquoten Teil, zieht ihn mit A. u. Essigäther aus u. verfährt weiter, wie oben angegeben. (Rev. intern. falsific. **19**. 57—58. März/April. Beaune [Côte-d'Or]. Önolog. Stat. der Bourgogne.) DITTRICH.

L. Willen, *Bestimmung von Glucose im Urin in Gegenwart von Quecksilber.* Die Angabe von H. BECHHOLD, dafs die NYLANDERsche Zuckerrk. durch Ggw. von Hg gehemmt wird (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 371; C. **1906**. I. 161, wie auch Médécine scientifique **1906**. April) ist unrichtig. (Schweiz. Wchschr f. Pharm. **44**. 394. 16/6. Basel.) RONA.

C. Reichard, *Über zwei neue Reaktionen des Cocains.* (Vgl. Pharm. Zeitung **51**. 168; C. **1906**. I. 974.) Löst man eine Messerspitze voll α-Naphtol kalt in einigen Tropfen 40%ig. Kalilauge u. bringt sogleich in die Mitte der Flüssigkeitsschicht einige Kriställchen von Cocaïnchlorhydrat, so entsteht eine lokal begrenzte dunkelblaue Färbung, die gegen 25%ig. HCl und NH_3 selbst in der Wärme beständig ist. Für forensische Zwecke ist es empfehlenswert, die blaue Fl. durch Filtrierpapierstreifen aufzusaugen und letztere an der Luft zu trocknen. — Wird ein quadratisches Stück Rotholzpapier, gewonnen durch Tränken von Filtrierpapier mit einem alkoh. Auszug von Rotholz, auf einer Glasplatte mit W. befeuchtet und in der Mitte mit einigen Kriställchen von Cocaïnchlorhydrat bestreut, so färbt sich das braungelbe Papier an der Berührungsstelle der Kristalle karminrot, eine Rk., die übrigens auch von Alkalien, Carbonaten und anderen Alkaloiden gegeben wird. (Pharm. Zeitung **51**. 591—92. 4/7.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Glucosidreaktionen (Arbutin).* Kupfersalze, Nickelsalze u. $HgCl_2$ geben keine charakteristischen Arbutinrkk. — Ein Gemisch von Arbutin mit Quecksilberoxydulnitrat färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen

konz. H_2SO_4 anfangs bräunlichschwarz, weiterhin völlig schwarz. — Beim Erhitzen mit einem Tropfen einer salzsauren $SnCl_2$-Lsg. färbt sich das Arbutin erst gelbgrün, dann nahezu schwarz. — Durch $BiCl_3$-Lsg. wird das Arbutin bereits bei gewöhnlicher Temperatur intensiv gelb gefärbt. — Konz. H_2SO_4 wird in der Kälte durch das Glucosid höchstens schwach gelblich, in der Hitze dagegen dunkelgrünschwarz gefärbt. — Setzt man zu der intensiv gelben Lsg. von Vanillin in konz. H_2SO_4 etwas Arbutin hinzu, so färbt sich letzteres vorübergehend braunrot. — Wird 36%ig. wss. Formaldehydlsg. mit etwas Arbutin und einem Tropfen NH_3 oder konz. Methylaminchlorhydratlsg. erhitzt, so tritt eine beständige Gelbfärbung auf. Läßt man das Reaktionsprod. einige Zeit stehen und erhitzt dann stärker, so beobachtet man das Auftreten eines Blütengeruches. — Durch Erwärmen mit einem Tropfen 40%ig. Kalilauge wird das Arbutin ebenfalls gelb gefärbt, durch Ammoniak dagegen kaum verändert. — Ein Gemisch von Arbutin mit Ammoniummolybdat wird auf Zusatz von HCl allmählich, auf Zusatz von H_2SO_4 sofort stark blau gefärbt, auf Zusatz von W. oder Alkalien dagegen nicht verändert. — Ein Gemisch von Arbutin und KCNS wird durch konz. H_2SO_4 bereits bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt bei gelindem Erwärmen tritt Blütengeruch auf. — Wird ein Gemisch von Arbutin und α-Nitroso-β-naphtol mit W. oder NH_3 erwärmt, so färbt sich die M. hellgrün; wird der hellgrüne Trockenrückstand mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt, so geht die Farbe zuerst in Violett, dann in ein schwärzliches Grün über. — Ein Gemisch von Arbutin und α-Naphtol wird beim Erhitzen mit einem Tropfen HCl intensiv blau gefärbt. — Bringt man eine konz., stark rötlich gefärbte Kobaltnitratlösung mit etwas Arbutin zusammen und erhitzt die M. gelinde, so wird sie schwarzbraun. — Reine 20—30%ig. HNO_3 wird durch Arbutin hochgelb gefärbt, ebenso ein Gemisch von HCl und $KClO_3$. — Ein Gemisch von Arbutin und Ammoniumvanadat wird durch einen Tropfen k. HCl gelblich bis gelblichgrün gefärbt, unter Abscheidung schwärzlicher MM. — Wird gelbes Blutlaugensalz mit Arbutin gemischt u. das Gemisch mit einem Tropfen 25%ig. HCl versetzt, so erscheint eine schöne, hellblaue Färbung. — Ein Gemisch von Arbutin u. $NaJO_3$ wird durch W. tiefbraun gefärbt. (Pharm. Centr.-H. **47**. 555—60. 12/7.) DÜSTERBEHN.

H. Becker, *Zum Berichte über die gemeinsamen Analysen mit gewachsener Tonerde und Hautpulver.* Aus den vom Vf. in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Ergebnissen ist zu folgern, daſs das schwach chromierte Hautpulver im Durchschnitt besser übereinstimmende Werte ergibt als irgendwelche bisher geprüfte andere Präparate, u. daſs die dabei festgestellten Nichtgerbstoffgehalte etwa die gleichen sind, wie die mit einem guten, gewöhnlichen Hautpulver erhaltenen. Sind in letzterem Falle die Zahlen mitunter etwas höher, so hängt dies wohl damit zusammen, daſs die Adsorption hierbei keine so gleichmäſsige ist, und daſs das gewöhnliche Hautpulver mitunter mehr l. Stoffe enthält, wodurch der Gehalt an Nichtgerbstoffen erhöht wird. Es ist also anzunehmen, daſs die mit chromiertem Hautpulver erhaltenen Werte die richtigeren sind. — PAESSLER hat übrigens durch Verss. ferner festgestellt, daſs *Traubenzucker*, *Rohrzucker* u. *Dextrin* durch chromiertes Hautpulver nicht aufgenommen werden. (Collegium **1906**. 161—64. 19/5. und 166—72. 26/5. Freiberg i/S. D. Vers.-Anst. f. Lederind.) ROTH-Cöthen.

Ferdinand Kopecki, *Zur Gerbstoffbestimmung mit chromiertem Hautpulver.* Unter Hinweis auf seine früheren Veröffentlichungen (Collegium **1906**. 97. 101. 110. 117. 125; C. **1906**. I. 1851) betont Vf., daſs nach seinen Erfahrungen die amerikanische Schüttelmethode die richtigsten (theoretischen) Resultate liefert. Bedingung ist jedoch, daſs man bestes, gewöhnliches Hautpulver zur Verfügung hat, das nicht angesäuert worden ist, und daſs man es vorschriftsmäſsig chromiert u. wäscht. Die

Filterglocke ist bereits von ihrem Einführer PROCTER wieder aufgegeben worden. Auch hat PAESSLER mit dem Chromhautpulver des Vfs. gute Ergebnisse erhalten. (Collegium **1906**. 207—11. 23/6. [8/6.] Leeds. Univ.-Lab. des Leather Ind. Department.) ROTH-Cöthen.

F. Utz, *Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl.* I. Die von VAUBEL (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 429; **12**. 107; C. **1906**. I. 199. 1465) angegebene Methode ist bereits von HERZFELD (Pharm. Zeitung **51**. 265) als zu zeitraubend und unzuverlässig bezeichnet worden. Auch Vf. fand bei der Best. der Bromzahl nach VAUBEL mit einer titrierten $KBrO_3$-Lsg., dafs dieselbe keine absolut zuverlässigen Werte für die Beurteilung von *Terpentinöl* ergibt. Von einigem Vorteil kann die Methode vielleicht manchmal bei der Unters. von Terpentinölersatzmitteln sein, wenn es sich um den Nachweis handelt, ob die betreffenden Surrogate überhaupt *Pinen* enthalten. Beim *Harzöl* scheint die Aufnahmefähigkeit für Brom mit dem Grade der Reinigung desselben abzunehmen. In der Praxis wird sich danach die Best. der Bromzahl für die Beurteilung von Terpentinöl kaum einführen. — II. Indisches Terpentinöl. Dieses Öl von Pinus longifolia Roxb. ist nach SCHIMMEL & Comp. (Berichte der Firma, April 1906, S. 66) in 7—8 Vol. 90%ig. A. l.; D. 0,8734; Drehung +3° 13′; SZ. 1,9; EZ. 1,3. Im HERZFELDschen App. zeigt das Öl nach Vf. Refraktion 1,4778; mit konz. H_2SO_4 abgeschieden 1 ccm, mit rauchender H_2SO_4 0,8 ccm; Refraktion dieser letzteren Abscheidung 1,5044 bei 15°. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 161—63. Juli. Würzburg.) ROTH-Cöthen.

W. Hesse u. **Niedner**, *Die quantitative Bestimmung von Bakterien in Flüssigkeiten.* Ein einheitliches Verf. bei der quantitativen bakteriologischen Unters. von Fll., insbesondere von W. und Milch, das gestattet, die Ergebnisse verschiedener Beobachter miteinander zu vergleichen, ist ein dringendes Bedürfnis. Dasselbe gründet sich in erster Linie darauf, dafs nicht nur ein Teil, sondern die Gesamtheit der in einer bestimmten Flüssigkeitsprobe enthaltenen u. in dem zur Unters. angewandten einheitlichen Nährboden anwachsenden Keime zu Kolonien entwickelt und zuverlässig gezählt wird. Dieser Forderung entspricht weder die Züchtung in Nährgelatine, noch das Zählen mittels Lupe. Am besten hat sich bisher ein Albumoseagar bewährt, der auf 1 l dest. W. 1 g Agaragar und 1 g Nährstoff HEYDEN enthält; der Nährboden mufs in Reagiergläsern gefafst werden, die beim Sterilisieren und Aufbewahren keine chemischen Stoffe, besonders kein Alkali abgeben. Es empfiehlt sich im allgemeinen, nur frisch bereiteten Nährboden zu verwenden.

Von keimarmen Fll. kann man 1 ccm unmittelbar in der Petrischale mit diesem Agar vermischen; keimreiche Fll. müssen vorher am besten in der Weise verdünnt werden, dafs entweder 1 ccm mit 9 ccm derselben, aber sterilisierten Fl., 1 ccm dieses Gemisches wieder mit 9 ccm derselben sterilisierten Fl. u. s. w. bis auf die 5., 6. Verdünnung gebracht werden; oder man verd. mit Tropfen von bekannter Gröfse in ähnlicher Weise. Die Züchtungsdauer beträgt 3 Wochen bei 18—25°. — Zuverlässige Zählungen sind nur u. Mk. möglich; Vorbedingungen sind dabei: a) Petriplatten von möglichst gleichem, lichtem Durchmesser, möglichst ebenem Boden und scharf rechtwinklig gebogenem Rande, b) Nährbodenschichten von höchstens $1^1/_2$ mm Dicke, c) möglichst gleichmäfsige Verteilung der Probe unmittelbar in die leere Petrischale und Vermischen mit dem nachträglich hinzugefügten Nähragar. — Platten mit geringen Kolonienmengen (1—500) werden am besten mittels Ringzählung, mit gröfseren Kolonienmengen (über 500) mittels Gesichtsfeldzählung gezählt. Das erstere liefert stets zuverlässige Werte, das letztere nur dann, wenn entsprechend zahlreiche, möglichst gleichmäfsig und symmetrisch über die Platte verteilte Gesichtsfelder gezählt werden. Je mehr Kolonien eine Platte ent-

hält, um so stärkere Vergrößerungen sind beim Zählen zu verwenden. Für Platten mit 1000—10000 Kolonien werden Vergrößerungen um das 12—20-fache linear, z. B. Zeiss' Obj. a^2 Okal. II, für Platten über 10000 Kolonien Vergrößerungen um das 40—50-fache, z. B. Zeiss' Obj. a^2 Okul. III (u. eingelegte quadratische Teilung) empfehlenswert sein. (Z. f. Hyg. **53**. 259—80. Dresden.) Proskauer.

Technische Chemie.

Hofer, *Über die Vorgänge der Selbstreinigung im Wasser.* Diese Arbeit berücksichtigt in erster Linie die Verhältnisse der Isar. Die eigentliche Selbstreinigung, bei der die eingeleiteten Verunreinigungsstoffe in Formen übergeführt werden, welche das W. für seine verschiedenen Nutzungszwecke nicht mehr schädlich verändern, besteht: 1. in chemischen Umwandlungsprozessen und 2. in einer Zers. der organischen Substanz durch lebende Organismen. Unter den Verhältnissen im freien W. der Isar, namentlich bei niederen Temperaturen, findet ein Mineralisierungsprozeß entweder gar nicht oder nur in ganz verschwindendem Maße statt; ebensowenig kann man den in der Isar gefundenen Bakterien eine in Betracht kommende reinigende Tätigkeit zuschreiben. Eine Abnahme der Bakterienzahl geht keinesfalls mit der Abnahme der gel. organischen Substanz Hand in Hand. Die auch in der Isar vorgefundenen Abwasserpilze, wie Sphärotilus natans, Leptomitus lacteus, ferner Schimmelpilze, wuchern im wesentlichen auf Kosten des in der Isar vorhandenen Zuckers. Schließlich kommen noch Tiere als Reiniger hinzu.

Der Vorgang der Selbstreinigung der Isar spielt sich im wesentlichen am und im Boden des Flusses ab; die Selbstreinigung ist nicht nur hier, sondern, wie überhaupt in den Gewässern, auch in den langsam fließenden und stehenden zunächst in der Hauptsache eine Funktion des Bodens. In den stehenden Gewässern spielt freilich die Zers. der organischen Substanz im W. selbst gleichfalls eine bedeutende Rolle, denn hier finden sich außer den bodenbeständigen Organismen auch noch ungeheure Massen von sogenannten Planktonlebewesen ein. Aus diesem Grunde erscheint daher die selbstreinigende Kraft der stehenden Gewässer am größten, sie übertrifft weit diejenige der fließenden Gewässer. Die Produktivität an Fischen gibt dafür einen ziffermäßigen Ausdruck; sie ist das Maß der in den Gewässern vorhandenen Menge an niederen Pflanzen und Tieren und somit auch ihres Stoffwechsels, d. h. der in den Gewässern sich abspielenden biologischen Selbstreinigung.

Vf. empfiehlt, sich diese Tatsachen für die Abwasserreinigung zu Nutze zu machen. Statt in Klärgruben faulen zu lassen, soll man die Abwässer flächenhaft auf größerem Grund ausbreiten, d. h. Fischteiche herstellen, für entsprechende Besiedelung mit Pflanzen und Tieren Sorge tragen. Derartige Verss. hat eine Genossenschaftsbrennerei mit täglich 100 cbm Abwasser, das in einen Teich von 800 qm Grundfläche eingeführt wurde, mit Erfolg ausgeführt. (Münch. med. Wchschr. **52**. 2266—69. München.) Proskauer.

H. Schreib, *Zur Frage der Flußwasserreinigung.* Mit Bezugnahme auf die Arbeit Vogels (Z. f. angew. Ch. **19**. 748; C. **1906**. I. 1853) und die Beobachtungen Hofers (vgl. vorstehendes Referat), wonach die Verpilzung durch übermäßige Wucherung, namentlich von Sphärotilus natans, in denjenigen Gewässern am heftigsten auftritt, in die Sulfitablaugen Tag und Nacht eingeleitet werden, und sich daher viel eher das stoßweise Ableiten eigne, weist Verfasser auf seine früheren Angaben darüber hin (Z. f. angew. Ch. **3**. 675; C. **91**. I. 40). Die von Hofer empfohlenen Rinnenverss. sind vom Vf. ebenfalls schon berücksichtigt worden

(Chem.-Ztg. **25**. 669; C. **91**. I. 1080). Dabei hatte Vf. auch schon aufgefordert, durch Versa. festzustellen, welche Stoffe der Abwässer stark befördernd auf die Wucherung der Pilze wirken. Bezüglich des Sphärotilus natans erwähnt Vf., dafs dieser Pils noch in sehr starken Verdünnungen wächst, also nicht immer als Indikator für sehr starke Verschmutzung des Flufslaufes angesehen werden kann, wie dies noch oft geschieht. Ferner soll der Sphärotilus sich besonders von faulender, N-haltiger Substanz nähren, während er in Wirklichkeit im Flusse durch Stoffe, welche den sog. Kohlehydraten zuzurechnen sind, zu massenhafter Wucherung gelangt. Vf. hält die erwähnten Rinnenversa. für sehr wichtig, aber besser noch sind Versuche direkt an kleinen Wasserläufen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1302—3. 20/7. [25/5.].) PROSKAUER.

F. Wüst u. G. Ott, *Vergleichende Untersuchungen von rheinisch-westfälischem Gießerei- und Hochofenkoks.* Bekanntlich wird Gießereikoks höher bewertet als Hochofenkoks. Nach den bisherigen Unterss. der Vff. mit 36 Sorten Hochofen- u. 26 Gießereikoks aus dem Ruhrbezirk sind aber in Bezug auf Asche-, Schwefel-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalt Unterschiede nicht vorhanden. Dasselbe gilt für den Brennwert, die Festigkeit u. die Porosität. Im Mittel wurden folgende Werte: a) für Hochofen, und b) Gießereikoks erhalten. Asche: a) 9,48, b) 9,85; Schwefel: a) 1,10, b) 1,08; Phosphor: a) 0,022, b) 0,022; Kohlenstoff: a) 87,35, b) 86,64%; Brennwert: a) 7058, b) 7001; scheinbare D.: a) 0,9, b) 0,89; wirkliche D.: a) 1,87, b) 1,92; Druckfestigkeit: a) 127, b) 113; Glühverlust: a) 5,07, b) 4,46 u. Poren in je 100 ccm Koks: a) 51,34 und b) 53,34. Überlegen zeigte sich der Gießereikoks einzig und allein, und zwar nur in geringem Grade hinsichtlich der Angreifbarkeit durch CO_2. (Stahl u. Eisen **26**. 841—44. 15/7. Aachen. Eisenhüttenm. Inst. Kgl. Techn. Hochschule.) ROTH-Cöthen.

P. Truchot, *Hydrometallurgie kupferhaltiger Pyrite.* Vf. beschreibt ein praktisch erprobtes Nafsverfahren zur Verhüttung kupferhaltiger Pyrite von geringem Cu-Gehalt. Der Prozefs zerfällt in drei Teile: 1. Oxydative Auslaugung der Pyrite. 2. Reduzierende Filtration der kupferhaltigen Wässer. 3. Fällung des Kupfers durch Fe. 1. Die in etwa faustgrofse Stücke zerkleinerten Pyrite werden auf geeignetem Terrain so geschichtet, dafs Luft und W. überall hindurchdringen können, und mit feinkörnigem Abfall bedeckt. Unter dem Einfluß der Luft und Feuchtigkeit findet beim Besprengen Rk. statt, und die Temperatur steigert sich eventuell bis zur Entflammung. Durch Verstopfen der Luftkanäle und Regulierung der Besprengung wird die Temperatur am besten auf ca. 45—60° erhalten. Jedes Jahr wird umgeschichtet und auf diese Weise in 6—7 Jahren (bei Schiefern in 3 bis 4 Jahren) das Cu völlig extrahiert. Der chemische Vorgang zerfällt in folgende Phasen:

1. $FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$,
2. $2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$,
3. a) $CuS + Fe_2(SO_4)_3 + 3O + H_2O = 2FeSO_4 + CuSO_4 + H_2SO_4$,
   b) $Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 + 4O = 2FeSO_4 + 2CuSO_4$.

Der entkupferte Pyrit geht in die Schwefelsäurefabrikation. Die kupferhaltigen Wässer werden einer reduzierenden Filtration durch feinkörnigen Pyrit unterworfen, durch die Ferrisulfat in Ferrosulfat übergeführt wird:

$$7Fe_2(SO_4)_3 + FeS_2 + 8H_2O = 15FeSO_4 + 8H_2SO_4.$$

Aus den so vorbereiteten Wässern wird das Cu in Systemen von Kanälen durch Eisen gefällt. Das zuerst gefällte Kupfer ist unrein, das später gefällte rein

bis schliefslich wieder, wenn das Cu fast erschöpft ist, ein stark arsen-, wismut-, antimon- und graphithaltiges Prod. fällt, das gebessemert wird. Das reinste Prod. enthält 93—94% Cu und sehr wenig Arsen. Bezüglich der näheren Beschreibung der Manipulationen und Einrichtungen mufs auf das Original verwiesen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 202—8. 24/6. Huelva. Lab. d. Soc. Franç. d. Pyrites.) POSNER.

Fritz Cirkel, *Die Herstellung von Roheisen im elektrischen Ofen.* Die Resultate der in SAULT STE. MARIE im Auftrage der Kanadischen Regierung von HAANEL ausgeführten Verss. lassen sich in folgendem zusammenfassen: 1. Kanadische Eisenerze, namentlich Magnetite, lassen sich auf elektrischem Wege gewinnbringend verarbeiten. 2. Aus Eisenerzen mit hohem S-Gehalt kann ein Eisen mit nur wenigen Tausendstel % S erzeugt werden. 3. Der Gehalt an Si kann nach Willkür vermehrt oder verringert werden. 4. Holzkohle, welche aus Sägemühlenabfällen billig hergestellt werden kann, und Torfkoks können die Kohle ersetzen, ohne vorher mit dem Erz brikettiert zu werden. 5. Aus nickelhaltigem *Pyrrhotit* kann *Nickelroheisen* von guter Qualität und praktisch frei von S hergestellt werden. 6. *Pyritabfälle*, die als Rückstände bei der Schwefelsäurefabrikation gewonnen werden, können ebenfalls zur Eisenerzeugung verwendet werden. 7. *Titanhaltige* Eisenerze, bis zu 5% Titan enthaltend, können auf elektrischem Wege vorteilhaft verarbeitet werden. (Stahl u. Eisen **26**. 868—71. 15/7. Montreal.) ROTH-Cöthen.

A. Ruhfus, *Vorgänge beim Stahlschmelzen.* Vf. tritt der Ansicht entgegen, dafs die Blasenbildung im Martinstahl mit der Beschaffenheit des verwendeten Generatorgases im Zusammenhang stehe. Eine Aufnahme von Generatorgas spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle, auch besteht kaum ein Unterschied hinsichtlich der Zus. der Gase von Thomas- und Martinstahlblöcken. Je weiter das Flufseisen entkohlt war, desto weniger CO und desto mehr H enthielten die Gase aus Thomas- wie aus Martinflufseisen. Die Gase beim Thomasprozefs müssen einmal durch die zugeführte Luft, und ferner durch Oxydation von Si, Mn, C und P entstanden sein, während der H auf Zers. des mit dem Gebläsewind eingeführten W. zurückzuführen ist. H findet sich auch bei sehr hohen Temperaturen noch im fl. Stahl. Si, Mn und P liefern fl. Verbb. mit dem O des Gebläsewindes u. dem zugeschlagenen Kalk, während der C zu CO und CO_2 verbrennt. Alle diese Verbb. sind zum Teil nach Beendigung des Prozesses mit dem fl. Stahl legiert u. suchen auszuseigern, so lange der Stahl fl. bleibt. Ganz ähnlich verläuft der chemische Prozefs im Martinofen, allerdings etwas langsamer. Bekanntlich kommt für die Ggw. von Gasen fast ausschliefslich der Si-Gehalt in Betracht. So ist ein Stahl mit 0,25% Si, nach basischem oder saurem Verf. gewonnen, frei von Gaseinschlüssen. Man kann daher durch nachträglichen Zusatz von Si oder Al die CO_2- oder CO-Gase reduzieren, und zwar geht diese Entfernung der Gase um so schneller vor sich, je wärmer und flüssiger ein Stahl ist. Mit der Reduktion der CO-Gase hört auch die H-Ausscheidung auf. (Stahl u. Eisen **26**. 775—77. 1/7.) ROTH-Cöthen.

P. Fournel, *Über die Bestimmung der Umwandlungspunkte einiger Stahle mittels des elektrischen Widerstandes.* Die Verss. wurden mit 0,3 mm starken und 30 cm langen Drähten ausgeführt, der Widerstand durch Best. von Stromstärke und Spannung gemessen. Die 5 verschiedenen Stahle enthielten 0,08—1,05% C, einige Zehntel Prozente Si und Mn. Trägt man die Temperaturen als Abszissen, die relativen Widerstände $\frac{R_t^0}{R_0^0}$ als Ordinaten auf, so erhält man für alle Proben ähnliche Kurven, welche an den Umwandlungspunkten Knicke aufweisen. Die Tempe-

raturen der 3 gefundenen Punkte variieren mit der Zus. des Stahls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 46—49. [2/7.*].) SACKUR.

Karl Poech, *Die Stahlsorten und die physikalischen und chemischen Vorgänge beim Härten.* Der Herst. nach hat man zu unterscheiden: a) Schweifsstähle (Frisch- und Puddelstahl), u. b) Flufsstähle (Tiegel-, Konverter-, Siemens-Martin- u. Elektrostahl). Vf. beschreibt kurz die einzelnen Stahlsorten, ihre Darstellungsweisen und Anwendungen und wendet sich dann der Schilderung der Vorgänge beim Härten der Stähle zu. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 362—67. 14/7. Vortrag in der Ausstellung f. Härtetechnik am 19. Mai 1906.) ROTH-Cöthen.

T. H. Oxnam, *Das Cyanidverfahren für Silbergolderze in der Palmarejo-Hütte, Chihuahua, Mexiko.* An Stelle des nicht mehr rentablen Verf., die *Silbererze* zu rösten und zu amalgamieren, wird seit kurzem das Cyanidverf. auf ungeröstete Silbererze angewandt. Letztere werden zerstampft, nach Zusatz von gelöschtem Kalk und unter gleichzeitiger Oxydation durch Luft mit NaCN-Lgg. ausgelaugt und aus den Lsgg. das *Silber und Gold* mittels Zn ausgefällt. Die technischen Einzelheiten werden ausführlich mitgeteilt. (Chem. Ztschr. **5**. 265—66. 20/6. Vortrag vor dem Americ. Inst. of Mining Engineers zu Washington, abgedruckt in dem Bi-Monthly Bulletin des Inst.) HAHN.

Ed. Justin-Mueller, *Die Bildung der Azofarbstoffe auf der Faser und die Wirkung der Fettkörper während dieser Bildung.* (*Vortrag, gehalten beim VI. Intern. Kongrefs für angew. Chemie zu Rom am 1. Mai 1906.*) Die vom Vf. angestellten Verss. führten zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die Fixierung der auf *der Faser erzeugten Azofarbstoffe* wird hervorgerufen: 1. durch die Adhäsion des Naphtols an der Faser und durch sein Eindringen in dieselbe; 2. durch die B. des Farbstoffs im Innern der Faser selbst und durch seine kolloidale Natur. Die Fettkörper (Ricinusölderivate u. dgl.) gehen mit den Farbstoffen kolloidale Verbb. ein, wodurch der Farbton sich mehr oder weniger ändert; auch werden diese kolloidalen Verbb. besser absorbiert und adhärieren fester an der Faser als der nicht an Fett gebundene Azofarbstoff. (Färberzeitung **17**. 202—6. 1/7.; Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 261—62. 1/7. 271—73. 15/7.) PRAGER.

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii.* (*3. Mitteilung.*) Vf. berichtet über die letzten der von ihm ausgeführten Anzapfungsverss. (vgl. Der Pflanzer, **1**. 305; **2**. 30; C. **1906**. I. 713. 1915). Aus den Verss. ergibt sich, dafs die Bäume von Manihot Glaziovii auch in Amani sehr beträchtliche Kautschukmengen zu liefern im Stande sind. Der Hauptzweck weiterer Unterss. des Vfs. soll sein, eine Methode ausfindig zu machen, welche die bedeutenden Kautschukmengen, die die Bäume nach den bisherigen Unterss. liefern können, auch in möglichst einfacher Weise, d. h. mit möglichst geringen Unkosten zu gewinnen gestattet. (Der Pflanzer **2**. 49—57. 17/3. Biologisch-Landwirtschaftl. Inst. Amani. Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

T. M. Price, *Die Herstellung von Emulsionen aus rohem Petroleum. Kerosin* ist seit langer Zeit als insektentötendes Mittel bekannt, doch verhinderten seine Reizwirkung, sowie die hohen Kosten die Anwendung der reinen Öles bei parasitären Tierkrankheiten. Man stellt daher zweckmäfsig eine Emulsion aus 2 Gallonen Kerosin, 1 Gallone W. und $^1/_2$ Pfund harter Seife her und verwendet diese. In ähnlicher Weise schlägt Vf. vor, aus dem rohen Petroleum der Beaumont Öl-Felder, das ein gutes Ungeziefermittel für Vieh ist, eine Emulsion mit Seife herzustellen.

Auch andere rohe Petroleumarten können ähnlich emulsioniert werden. (United States Department of Agriculture. Bureau of Animal Industry. Circular Nr. 89. 23/7. Sep. v. Vf.) POSNER.

H. Raupp, *Das Selen und seine Bedeutung für die Gastechnik.* Vf. bespricht die Eigenschaften des Se und einige Anwendungen der *Selenzellen* in der Gastechnik. — Verunreinigungen des Leuchtgases durch H_2S lassen sich hörbar machen, indem bei dessen Auftreten ein mit Bleizuckerlsg. getränkter Papierstreifen schwarz wird und dadurch eine belichtete Selenzelle verdunkelt, so daſs ein eingeschaltetes elektrisches Läutewerk ertönt. Straſsenlaternen und Leuchtbojen lassen sich mittels elektromagnetischer Drehung des Gashahnes je nach der Tageszeit selbsttätig anzünden oder auslöschen, Zählwerke an Gasmessern für Tages- und Nachtzeiten ebenso ein- und ausschalten. In Verbindung mit einem Galvanometer bildet eine Selenzelle ein sehr scharfes, von der Beschaffenheit des menschlichen Auges unabhängiges Photometer. (J. f. Gasbel. **49**. 603—5. 14/7. Mainz. Städt. Gaswerke. Vortrag auf der Jahresvers. des Mittelrhein. Ver. von Gas- u. Wasserfachmännern in Mainz 1905.) HAHN.

M. Dennstedt, *Verhütung der Explosion von Petroleumlampen.* Die Höhe des Entflammungspunktes des Petroleums gibt wohl einen Maſsstab für seine Feuergefährlichkeit, nicht aber für die Gefahr einer Lampenexplosion; letztere ist vom Petroleum ziemlich unabhängig und fast ausschlieſslich durch die Konstruktion der Lampe bedingt. Lampenexplosionen können eintreten, wenn 1. der Ölbehälter nur zum Teil mit Petroleum gefüllt ist; 2. der Raum im Behälter über dem Petroleum annähernd soviel Petroleumdampf enthält, daſs der vorhandene O ungefähr zur Verbrennung des Dampfes ausreicht; 3. zwischen Flamme u. Behälter offene Verbindung besteht; 4. durch schwachen Wind, wie Öffnen oder Schlieſsen einer Tür, eines Fensters etc., die Flamme einen Augenblick sanft nach unten gedrückt wird. Von diesen Bedingungen lassen sich zur Verhinderung von Explosionen 1. und 4. überhaupt nicht vermeiden, 2. ist durch Festlegung des Testpunktes auf 21° verhindert oder wenigstens erschwert; es bleibt somit nur Vermeidung der Bedingung 3 übrig. Gerade bei den am meisten verbreiteten gewöhnlichen Lampenbrennern besteht eine solche Verbindung. Zur Verhütung einer Explosion ist nun die im Brennerboden befindliche Öffnung zu schlieſsen, die ohnedies nach zahlreichen Verss. des Vfs. für den Gebrauch und die Lichtstärke der Lampe ohne jede Bedeutung, daher überflüssig ist. (Chem.-Ztg. **30**. 541—42. 2/6. Hamburg. Chemisches Staatslab.) BLOCH.

F. H. Haenlein, *Über die Grundlagen der Ledertrocknung.* Vf. bespricht in diesem Vortrage zunächst, was man unter lufttrocknem Leder zu verstehen hat, u. wendet sich dann der Frage der Einrichtung von Trockenanlagen zu. Vf. verweist schlieſslich auf frühere Unterss. von VON SCHRÖDER über den Wassergehalt lufttrockener Leder (Deutsche Gerberzeitung **1894**. 123—38) sowie von PAESSLER (Collegium **1902**. Nr. 5 u. 6). Nach einer Privatmitteilung des letzteren macht sich der Einfluſs der Gerbungsart besonders bemerklich bei Chromledern, bei denen auch stets ein niederer Wassergehalt bei den gefetteten als bei den ungefetteten beobachtet wurde u. zwar um so niedriger, je höher der Fettgehalt war. (Collegium **1906**. 212. 23/6. 213—20. 30/6. und 223—28. 7/7. Vortrag in der Vers. des Verb. Sächs. Lederproduzenten in Dresden am 23. Okt. 1905.) ROTH-Cöthen.

Siro Grimaldi, *Chemisches Gutachten über zwei Arten Leder für Sohlen, zwei Arten Oberleder und zwei Arten Schuhe.* Vf. teilt ein von ihm in Gemeinschaft mit

anderen Experten erstattetes Gutachten mit, in dem ein gewöhnliches Leder mit einem besonders bewährten verglichen wurde. Bei der Prüfung der organoleptischen und physikalischen Eigenschaften, bei der Probe mit $KMnO_4$, der Best. der Gewichtszunahme durch Absorption von W., des Gehaltes an Asche, Tannin, Glucose u. Trockensubstanz erwies sich durchweg das gewöhnliche Leder minderwertig; es enthielt Cr, Al und Glucose; der Aschengehalt betrug 1,66, Tannin 6,5, Glucose 9 bis 10 und der Trockenrückstand (bei 100°) des wss. Extraktes 16,36%, während die bezüglichen Zahlen für die bessere Probe 0,78, 12,5, 0 u. 10,22 lauteten. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 1039—59. Siena.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 16. Nr. 169604 vom 3/6. 1904. [20/4. 1906].

Walter Mathesius, Berlin, *Neuerung im Verfahren zur Zerkleinerung von Thomasschlacke durch gespannten Wasserdampf.* Das Verf. des Pat. 137345 (Zerkleinerung von Thomasschlacke durch Einw. von gespanntem Wasserdampf) führt nicht immer vollständig zum Ziel, es blieben vielmehr unter gewissen Umständen kleinere und gröfsere Stücke zurück, infolgedessen eine nachträgliche Vermahlung des gedämpften Prod. erforderlich wird. Dies wird nun vermieden, wenn in der Schlacke beim Erkalten die kristallinische Sonderung ihrer Einzelbestandteile verhindert und die Schlacke vorwiegend als amorphes Glas zum Erstarren gebracht wird. Dieses kann beispielsweise durch schnelle Abkühlung, wie Wassergranulation, Luftgranulation oder Abkühlen an kalten Flächen, geschehen. Die so gekühlte Thomasschlacke zerfällt unter der Einw. gespannten Wasserdampfes zu einem völlig gleichmäfsigen feinen Pulver, welches zu seiner Fertigstellung lediglich der Trennung von beigemengten Fremdkörpern, beispielsweise durch Sieben, Luftseparation, elektromagnetische Scheidung oder dergl., bedarf.

Kl. 18b. Nr. 159355 vom 6/9. 1902. [1/4. 1905].

Benjamin Talbot, Harrogate b. Leeds, u. **Paul Gredt**, Luxemburg, *Verfahren zum Erblasen von Stahl und Flufseisen in der Birne.* Dieses Verf. stellt eine Übertragung des sogenannten „TALBOT-Prozesses“ (brit. Pat. 3810/98) auf das in der Birne vor sich gehende Bessemerverfahren dar und besteht im Wesentlichen darin, dafs die Birne nach Beendigung des Blasens nicht vollständig entleert wird, sondern dafs ein Teil des Metalls u. der zweckmäfsig an Eisenoxyden anzureichernden Schlacke darin belassen u. eine neue Menge fl. Roheisens, unmittelbar vom Roheisenmischer, Hochofen oder Kupolofen kommend, in dieses Bad gegossen wird, worauf dann das Fertigblasen in üblicher Weise erfolgt. Es findet dann sofort die Rk. zwischen den in dem zugesetzten Roheisen enthaltenen Metalloiden und der in der Birne zurückgelassenen Schlacke statt, infolge dessen das Silicium und ein Teil des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs entfernt wird, ohne dafs hierbei eine aktive Oxydation durch das Gebläse eintritt. Bei Verarbeitung von siliciumreichem phosphorhaltigem Roheisen wird zweckmäfsig die erste, mehr oder weniger saure Schlake abgegossen. Das neue Verf. macht es möglich, ein Roheisen in der Birne auf Stahl zu verarbeiten, dafs einerseits zu viel Phosphor enthält, um nach dem üblichen sauren u. andererseits zu wenig Phosphor enthält, um nach dem üblichen basischen Verf. verarbeitet zu werden.

Kl. 18b. Nr. 170231 vom 14/11. 1903. [1/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 159355 vom 6/9. 1902; vgl. vorstehend.)

Benjamin Talbot, Harrogate b. Leeds, u. **Paul Gredt**, Luxemburg, *Verfahren zum Erblasen von Stahl und Flußeisen in der Birne.* Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das dem in der Birne verbleibenden Bade zuzusetzende Roheisen einer Vorbehandlung mit phosphorhaltigem Material (Schlacken) zwecks Anreicherung mit Phosphor zu unterwerfen.

Kl. 22a. Nr. 170819 vom 24/5. 1903. [16/5. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe.* Die *Acetyldiaminophenolcarbonsäure*, OH : COOH : $NHCOCH_3$: NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6, welche man durch Nitrierung und Reduktion der acetylierten p-Aminosalicylsäure erhält, läßt sich in eine Diazoverb. überführen, die mit den Naphtolen, Dioxynaphtalinen, Aminonaphtolen und deren Sulfosäuren sehr wertvolle beizenfärbende Azofarbstoffe liefert. Diese unterscheiden sich von den entsprechenden Farbstoffen der o-Aminosalicylsäure CH : COOH : NH_2 = 1 : 2 : 6 durch ihre wesentlich blauere Nuancen, ihre vollkommene Egalisierungsfähigkeit u. vorzüglich Lichtechtheit.

Kl. 22a. Nr. 171667 vom 12/1. 1904. [25/5. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Die Diazoverbb. der *1 : 2-Aminonaphtol-3 : 6-disulfosäure* und der *1 : 2-Aminonaphtol-4 : 6-disulfosäure* lassen sich mit den *Dioxynaphtalinen* (*2 : 6*) u. (*2 : 7*) zu wertvollen Monazofarbstoffen für Wolle kuppeln, die in bläulichroten bis violetten Tönen auf Wolle aufziehen und durch Nachbehandlung mittels Chromsalzen auf der Faser in licht-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen übergehen. Gegenüber den negativen Resultaten von Otto N. Witt bei der Diazotierung der 1 : 2-Aminonaphtolsulfosäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3475; C. **1889**. I. 256) war ihre Verwendbarkeit zur Darst. von Azofarbstoffen nicht vorherzusehen.

Kl. 22a. Nr. 171904 vom 17/1. 1905. [6/6. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Wolle.* Kombiniert man diazotierte *6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure* mit β-Naphtol, so erhält man bekanntlich (vgl. Pat. 143892; C. **1903**. II. 610) einen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade violett anfärbt und durch Chromieren in Schwarz übergeführt wird. Bei Verwendung von *β-Oxynaphtoesäure*, F. 216° an Stelle von β-Naphtol zum Aufbau eines analogen Farbstoffes mußte daher eine ähnliche Nuance und Vermehrung des Beizencharakters erwartet werden. Merkwürdigerweise wirkt die Carboxylgruppe aber ungünstig auf die Beizfähigkeit; der Farbstoff wird beim Chromieren geschwächt. Ganz eigenartig ist jedoch der Einfluß der Carboxylgruppe auf die direkt erhaltene Nuance des neuen Farbstoffs: Statt eines Violett erhält man auf Wolle schon in 2%ig. Ausfärbung ein Indigoblau, das wegen seiner grünstichigen Nuance und des lebhaften Überscheines von besonderem technischen Werte ist.

Kl. 22a. Nr. 172168 vom 8/5. 1904. [14/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Einen Monoazofarbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt und außerdem durch ein gutes Egalisierungsvermögen ausgezeichnet ist, wird nun erhalten wenn man die Diazoverbb. des *Nitroacet-p-phenylendiamins*, NH_2 : NO_2 : $NH \cdot CO \cdot CH_3$ = 1 : 2 : 4, mit *1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure* kuppelt und die Acetylgruppe abspaltet. Diese Eigen-

schaften waren nicht zu erwarten, da bekanntlich einerseits das nicht nitrierte Acetyl-p-phenylendiamin beim Kuppeln mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe ein Violett liefert (Pat. 73 321) und andererseits aus der Pat. 80 851 für das der hier verwendeten Nitroverb. in seiner Konstitution nahestehende m-Nitro p-phenetidin bekannt war, daſs es beim Kuppeln mit der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure nicht etwa ein Schwarz, sondern ein Violettrot liefert. — Gleich wertvolle Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man das Nitroacet-p-phenylendiamin statt mit der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure mit anderen *Dioxynaphtalindisulfosäuren* oder mit *Aminonaphtoldisulfosäuren* kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 172319 vom 26/2. 1904. [31/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Zur Darst. von Azofarbstoffen aus Imidazolderivaten haben bislang nur die Aminobenzimidazole Verwendung gefunden, die diazotiert und mit Naphtolen oder Aminen vereinigt wurden. Die erhaltenen Prodd. haben eine technische Bedeutung nicht erlangt. Das Imidazol (Glyoxalin) selbst bildet mit Diazoverbb. nur unbeständige u. technisch wertlose Diazoaminoverbb. Dagegen werden nun aus den *Oxynaphtimidazolen* von der nebenstehenden Formel, in der R u. R_1 Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, durch Kombination mit Diazoverbb. wertvolle Farbstoffe erhalten, die sich durch ihre klaren gelbroten bis blauroten Nuancen und ihre Echtheit gegen SS., Alkalien und Licht auszeichnen. Diese Oxynaphtimidazole können in üblicher Weise erhalten werden durch Einw. von Aldehyden oder äquimolekularen Mischungen von Aldehyden und Ketonen, von Säureanhydriden oder -chloriden auf die 1,2-Naphtylendiamin-5-oxy-7-sulfosäure. Bei Verwendung der Säureanhydride und -chloride werden die zunächst gebildeten Acidylverbb. mit SS. erhitzt, wobei Ringschlieſsung eintritt.

So wird die *μ-Methyl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure* aus der *1,2-Diamino-5-oxynaphtalin-7-sulfosäure* (erhalten aus dem durch Kuppeln in salzsaurer Lsg. gebildeten Farbstoff aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und 2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure) und *Essigsäureanhydrid* erhalten. Verwendet man anstatt Essigsäureanhydrid *Benzoylchlorid*, so erhält man die *μ-Phenyl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure*, die im allgemeinen etwas blauere Farbstoffe liefert. Verwendet man an Stelle des Essigsäureanhydrids *m-Nitrobenzoylchlorid*, so erhält man in gleicher Weise die *μ-m-Nitrophenyl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure.* Diese läſst sich durch Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, oder durch Eintragen in ein kochendes Gemisch von Eisenpulver, W. u. etwas S. glatt zur *Aminoverb.* reduzieren, die sich in derselben Weise wie die Nitroverb. zu Monoazofarbstoffen kombinieren läſst. Verwendet man an Stelle des Essigsäureanhydrids *Phtalsäureanhydrid*, so erhält man die *μ-Carboxylphenyl-1-2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfosäure*, die sich in gleicher Weise kuppeln läſst.

Kl. 22a. Nr. 172457 vom 19/11. 1905. [25/6. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs.* Diazophenol und dessen Derivate müssen bekanntlich mit Naphtolsulfosäuren in sodaalkalischer, meist sogar stark ätzalkalischer Lsg. gekuppelt werden, wenn eine genügende Farbstoffausbeute erhalten werden soll. Dagegen läſst sich nun die Diazoverb. aus *p-Chlor-o-aminophenol* mit *1 : 8-Dioxynaphtalin-3 : 6-disulfosäure* nicht nur sehr glatt in essigsaurer Lsg. kombinieren, sondern es wird hierbei eine wesentlich bessere Ausbeute an Farbstoff erhalten als bei Kombination in ätzalkal. Lsg. Besonders

bemerkenswert ist, daſs Kuppelung in sodaalkal. Lsg. eine ganz ungenügende Farbstoffausbeute liefert. Der durch essigsaure Kombination erhaltene Farbstoff ist identisch mit demjenigen des Pat. 168610 (vgl. C. **1906**. I. 1125) und besitzt die gleich guten Echtheitseigenschaften.

Kl. **22b**. Nr. **171684** vom 23/2. 1905. [31/5. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines blauen Säurefarbstoffs der Triphenylmethanreihe.* Ein wertvoller, Wolle in saurem Bade blau färbender Farbstoff wird erhalten, wenn man die aus Pat. 156156 (vgl. C. **1904**. II. 1674) bekannte *Aminophenyläthersulfosäure* ($O \cdot C_6H_5 : NH_2 : SO_3H = 3 : 4 : 6$) mit *Tetraäthyldiaminobenzhydrol* kondensiert, in das erhaltene Kondensationsprod. (kleine, glänzende Blättchen) eine weitere Sulfogruppe einführt, nunmehr die Aminogruppe durch Wasserstoff (durch Zersetzen der Diazoverb. durch A. und Kupferoxydul) ersetzt und den so erhaltenen Leukokörper zum Farbstoff oxydiert. Derselbe stellt nach dem Trocknen eine kupferglänzende M. dar und ist in W. u. A. mit grünblauer Farbe l. In der wss. Farbstofflsg. bewirken Mineralsäuren zunächst einen Umschlag nach Grün, bei weiterem Säurezusatz wird die Lsg. gelb. Natronlauge ruft in der wss. Farbstofflsg. in der Kälte keine Veränderung hervor, jedoch schlägt beim Kochen die Farbe nach Violett um unter Zers. des Farbstoffs. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schwach gelber Farbe auf; auf Zusatz weniger Tropfen W. wird die Lsg. zunächst intensiv gelb gefärbt, bei weiterer Verdünnung schlägt ihre Farbe nach Gelbgrün um. Gegenüber den analogen Prodd. aus Tetraalkyldiaminobenzhydrolen und den Sulfosäuren primärer aromatischer Amine zieht der neue Farbstoff auf Wolle besser und erschöpft die Färbeflotte vollständiger. Er färbt Wolle in saurem Bade in rein grünblauen Tönen an; er ist alkaliecht und besitzt ein ausgezeichnetes Egalisierungsvermögen. Anstatt, wie angegeben, das Kondensationsprod. zuerst zu sulfurieren und alsdann die Aminogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, kann auch die Reihenfolge dieser Operationen umgekehrt und zunächst die Aminogruppe eliminiert u. dann erst die zweite Sulfogruppe eingeführt werden.

Kl. **22b**. Nr. **172464** vom 1/3. 1903. [28/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Nach Analogie des Verf. des Pat. 94396 (vgl. C. **98**. I. 543) gelingt nun die Darst. grüner bis blauer Farbstoffe der Anthracenreihe, wenn man solche α-Polyaminoanthrachinone, die mindestens zwei Aminogruppen in 1,4-Stellung enthalten, mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Ggw. von *essigsaurem Zinnoxydul* mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels u. unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt.

Kl. **22b**. Nr. **172575** vom 12/2. 1905. [25/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines blaugrünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe.* Behandelt man *Dinitroanthrarufindisulfosäure* in alkal. Lsg. mit Schwefelalkalien, z. B. Schwefelnatrium, so erhält man, analog wie bei den Nitroanthrachinonen, durch Reduktion glatt Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B; vgl. Pat. 96364; C. **98**. I. 1256). Behandelt man aber die erwähnte Nitrosulfosäure in neutraler Lsg. mit Schwefelalkalien, so entsteht neben dem normalen Reduktionsprod. ein neuer Körper von bemerkenswerten Eigenschaften. In überwiegender Menge oder fast ausschliefslich entsteht die neue Verb. aber, wenn man die erwähnte Nitrosulfosäure statt mit Schwefelalkalien mit Sulfhydraten behandelt. Das neue Prod. ist von

dem durch normale Reduktion erhältlichen Farbstoff scharf verschieden. Es färbt beispielsweise ungebeizte Wolle in saurem Bade in sehr reinen blaugrünen Nuancen an, welche namentlich auch bei künstlichem Lichte sehr rein erscheinen, während die Diaminoanthrarufindisulfosäure blaue Nuancen mit rötlichem Stich liefert. Über die Natur des neuen Prod. liegen bestimmte Angaben nicht vor. Es ist jedoch festgestellt worden, dafs es sich nicht etwa um ein partielles Reduktionsprod. der Dinitrodisulfosäure (wie z. B. Hydroxylamin- oder Nitroaminoderivat) handelt, da es bis jetzt nicht gelungen ist, das neue Prod. durch weitere Reduktion in Alizarinsaphirol B überzuführen. Auch das Verf. nach Pat. 119228 (vgl. C. **1901**. I. 807) führt nicht zu den gleichen Prodd., da nach diesem durch Anwendung eines Überschusses an Schwefelalkalien eine normale Reduktion der Dinitrodisulfosäure nebst Abspaltung einer Sulfogruppe stattfindet.

Kl. 22b. Nr. 172609 vom 26/3. 1904. [14/6. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Neue Anthracenfarbstoffe werden erhalten, wenn man die Kondensationsprodd. aus Aminoanthrachinonen u. Glycerin nach Pat. 171939 (vgl. S. 573) der Alkalischmelze unterwirft. Der aus dem *Kondensationsprodukt aus β-Aminoanthrachinon und Glycerin* danach erhaltene Farbstoff ist unl. in W., löst sich in rohem Zustand in konz. Schwefelsäure schmutzig olive mit gelbgrüner Fluoreszenz, während er sich, aus Nitrobenzol kristallisiert, mit blauer Farbe ohne Fluoreszenz löst. In Natronlauge ist der Farbstoff unl.; mit alkal. Hydrosulfitlsg. gibt er beim Erwärmen eine blau gefärbte Küpe, welche die vegetabilische Faser rein blau anfärbt; beim Auswaschen geht die Farbe langsam in Violett über. Die so erzielten Färbungen zeigen eine hervorragende Licht-, Chlor- und Seifenechtheit. An Stelle des bei seiner Herst. verwendeten geschm. Kalihydrats können auch andere kaustische Alkalien oder Gemenge von solchen mit und ohne Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel verwendet werden. Besonders glatt u. schon bei niedrigerer Temperatur verläuft die Rk. unter Anwendung sehr konz. alkoh. Kalis. Der gleiche Farbstoff wird aus dem *Kondensationsprodukt von β-Aminoanthrachinonsulfosäure und Glycerin* erhalten, indem bei der Kalischmelze die Sulfogruppe abgespalten wird. Ganz analoge Farbstoffe erhält man, wenn man die *Kondensationsprodukte aus 2,6-* und *2,7-Diaminoanthrachinon* und *Glycerin* der Kalischmelze unterwirft. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind in rohem Zustand schwarzbraune Pulver, die sich in konz. Schwefelsäure olive lösen mit schwach braungrüner Fluoreszenz. Sie sind in W., A., Eg. u. s. w. unl., in sd. Nitrobenzol l. mit blaugrüner Farbe; die Lsg. zeigt eine prachtvoll braunrote Fluoreszenz. Aus Nitrobenzol erhält man sie in rotvioletten Flocken, die sich in konz. Schwefelsäure rein blaugrün auflösen.

Kl. 22b. Nr. 172688 vom 8/11. 1904. [29/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 155045 vom 15/4. 1903; vgl. C. **1904**. II. 1270.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren.* Die im Hauptpat. beschriebene Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinon-α-sulfosäure gelingt nun ebenfalls, wenn man statt des dort als Oxydationsmittel verwendeten hochprozentigen Oleums Oleum von geringerer Konzentration verwendet. Man erhält so zunächst Dioxyanthrachinon-α-sulfosäuren, und zwar *Alizarin-* und *Chinizarin-α-sulfosäure,* welche durch weitere Oxydation leicht in *Purpurin-α-sulfosäure* übergehen. Häufig tritt neben der Oxydation auch eine weitere Sulfierung der erhaltenen Oxyanthrachinonsulfosäuren ein, so dafs man z. B. als Endprod. der Rk. eine *Purpurin-α,β-disulfosäure* erhält. Wendet man statt der Anthrachinon-

α-monosulfosäure *Anthrachinon-α-disulfosäuren* (1 : 5-, bezw. 1 : 8-Disulfosäure) an, so erhält man, indem eine Sulfogruppe abgespalten wird, die gleichen Prodd. Das vorliegende Verf. unterscheidet sich von dem des Pat. 154337 (vgl. C. **1904**. II. 1080) dadurch, daſs bei letzterem der Zusatz von Oxydationsmitteln nötig ist, während bei vorliegendem die Oxydation lediglich durch die rauchende Schwefelsäure bewirkt wird. Das neue Verf. besteht im allgemeinen darin, daſs man Anthrachinon-α-sulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure, die weniger als 45% SO_3 enthält, mit oder ohne Zusatz von Borsäure erwärmt und die Oxydation unterbricht, wenn die gewünschte Oxydationsstufe erreicht ist. Setzt man der Oxydationsschmelze geringe Mengen Quecksilber, bezw. Quecksilberverbb. zu, welche lediglich als Kontaktsubstanzen dienen, so wird in manchen Fällen der Oxydationsvorgang wesentlich beschleunigt. Selbstverständlich kann man statt der Anthrachinon-α-sulfosäure auch die *α-Oxyanthrachinon-α-sulfosäuren* (*1 : 5-* und *1 : 8-Oxyanthrachinonsulfosäure*), wie man sie beispielsweise durch partielles Verschmelzen der entsprechenden Disulfosäuren erhält, verwenden; man erzielt dabei dieselben Resultate wie bei Anwendung der nicht hydroxylierten Anthrachinon-α-sulfosäure. Auch kann man die Darst. der Anthrachinon-αsulfosäuren mit der Oxydation derselben in eine Operation vereinigen, indem man Anthrachinon nach den Patenten 149801, bezw. 157123 (vgl. C. **1904**. I. 1043 u. **1905**. I. 57) sulfiert und das Erhitzen der Sulfierungsschmelze so lange fortsetzt, bis die Hydroxylierung eingetreten ist. Die Eigenschaften der so erhaltenen, in der Patentschrift beschriebenen *Di-*, bezw. *Trioxyanthrachinonsulfosäuren* (*Chinizarin-α-sulfosäure*, *Chinizarin-α,β-disulfosäure*, *Alizarin-5-sulfosäure*, *Alizarin-3,5-disulfosäure* u. *Purpurin-3,8-disulfosäure*) sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Kl. 22b. Nr. 172733 vom 22/11. 1904. [28/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe.* Nach Pat. 158474 (Zus.-Pat. zu Nr. 158287; vgl. C. **1905**. I. 843) erhält man durch Einw. von Metallsalzen auf *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* blaue Baumwollfarbstoffe. Wird nun die genannte Operation bei Ggw. von stark basischen Agenzien, z. B. Ätznatron, Ätzkali, Natriumamid etc., ausgeführt, so gelangt man nicht zu blauen Farbstoffen, sondern zu einem Prod., das wahrscheinlich der Flavanthrenreihe angehört und dadurch charakterisiert ist, daſs es ebenso wie das Flavanthren eine blaue Küpe liefert, aus welcher ungebeizte Baumwolle in braungelben Tönen angefärbt wird. Aus *1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon* erhält man ein analoges Prod.

Kl. 22e. Nr. 171459 vom 25/1. 1905. [31/5. 1906].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel und Hüningen, *Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen der Gallocyaninreihe.* Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs die durch Einw. von Formaldehyd auf Gallocyaninfarbstoffe nach Pat. 167805 (vgl. C. **1906**. I. 1202) erhaltenen Farbstoffe, bezw. die durch Behandlung deselben mit W. (event. in Ggw. von SS. bei 100—200°) entstehenden Prodd., bei der Behandlung mit sauren, neutralen oder alkal. Reduktionsmitteln in neue Farbstoffe übergehen, welche vor den als Ausgangsmaterial dienenden den Vorzug haben, daſs sie lösl. sind, ein gröſseres Egalisierungsvermögen besitzen und in blaueren und lebhafteren Nuancen färben, während die bisher bekannten *Leukogallocyanine* (vergl. z. B. die Patt. 104625, 105736, 108550 etc. C. **99**. II. 1007; **1900**. I. 382 u. 1184) sämtlich grüner sind als die Gallocyanine, von welchen sie abgeleitet sind. Es wirken demnach die Reduktionsmittel hier im umgekehrten Sinne als bei den gewöhnlichen

Gallocyaninen. Alle Reduktionsmittel können mit mehr oder weniger Vorteil angewendet werden, wie z. B. Zinnchlorür, Zink, Aluminium, Hydrosulfite und ihre Aldehydverbb., Sulfide der Alkalimetalle, Schwefelwasserstoff, Titanchlorür, Glucose, schweflige S. etc. Die so erhaltenen Farbstoffe stellen sich in Salzform als graue, bezw. gelbe Pulver dar, die sich in W. mit bräunlichgelber Farbe u. in konz. Schwefelsäure mit mehr oder weniger blauer, rötlichgelber, dichroitischer Farben lösen. Durch Zusatz von Alkalien oder Alkalisalzen zur wss. Lsg. der Farbstoffe wird die Farbbase in Form von grünlichgelben Flocken ausgefällt; nach Zusatz von Ätzalkalien zu dieser wss. Lsg. oxydiert sich dieselbe an der Luft. Bei Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Braunstein, zur schwefelsauren Lsg. der Farbstoffe schlägt die Farbe in intensiv grünblau um. Diese Leukofarbstoffe färben Wolle in saurem Bade sowie die chromierten Fasern. Die Darst. dieser Leukoverbb. kann selbstverständlich mit der Darst. der Formaldehyd-Gallocyaninfarbstoffe vereinigt werden. Man kann z. B. Formaldehyd auf einen Gallocyaninfarbstoff in Ggw. von SS. einwirken lassen, um den Formaldehyd-Gallocyaninfarbstoff zu bilden, hierauf dem Reaktionsgemisch noch W. und Zinkpulver zusetzen, so daſs man die neuen Leukoverbb. in einer Reihe aufeinanderfolgender Operationen erhält.

Kl. 22a. Nr. 171118 vom 12/5. 1905. [19/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166865 vom 13/12. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 166981; C. **1906**. I. 724.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.* Wesentlich den gleichen Farbstoff wie nach dem Hauptpatent, welcher durch gute Waschechtheit ausgezeichnete, klare, gelbe Färbungen liefert, erhält man nun, wenn man eine Mischung von *Acet-m-toludin* — an Stelle des in dem Hauptpat. verwendeten p-Toluidinderivates —, Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 171177 vom 15/3. 1905. [19/5. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violettrötlicher Schwefelfarbstoffe.* Wesentlich bessere Resultate als beim Kupfern der nach Pat. 126175 (vgl. C. **1901**. II. 1107) in der *Oxyazinpolysulfidschmelze* erhaltenen Schwefelfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die Einw. des Kupfers gleich bei der Schwefelung selbst (*Kupferschwefelschmelze*) eintreten läſst; die so aus den hydroxylierten Azinen oder deren Alkyl- oder Arylderivaten erhaltenen Farbstoffe färben vor allem mit viel röterer Nuance als die ohne diesen Zusatz hergestellten Farbstoffe u. zeigen dabei meist auch eine gröſsere Klarheit u. besonders eine wesentlich gröſsere Lichtechtheit. Auch die nachträgliche Behandlung mit Kupfersalzen auf der Faser führt zu völlig anderen Resultaten. Die Kupferwrkg. kann wie durch Zusatz von Kupferverbb. u. metallischem Kupfer auch dadurch hervorgebracht werden, daſs man *Kupfergefäſse* benutzt; doch ist dies weniger vorteilhaft, da die Kupferaufnahme aus den Gefäſswandungen zu unregelmäſsig ist. Selbstverständlich kann man bei dieser Kupferschwefelung die üblichen Lösungsmittel, z. B. Glycerin, anwenden, so z. B. besonders im Falle der chinoid-konstituierten, alkaliunlösl. Oxyderivate der Azine. Die Patentschrift beschreibt Schwefelfarbstoffe aus *Aminooxyphenazinen*, *Phenosafranolen*, *Phenosafraninonen*.

Kl. 22a. Nr. 171871 vom 25/5. 1904. [6/6. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.* Als Ausgangsmaterial dient das Reaktionsprod., welches man durch Einw. von 2 Mol. *Schwefelkohlenstoff* auf 1 Mol. *m-Tolylen-*

diamin in sd. alkoh. Lsg. erhält. Dieses Prod. scheidet sich schon während der Einw. als harzige bräunliche M. ab, welche beim Erkalten der Reaktionslsg. kristallinisch erstarrt; seine Konstitution konnte noch nicht festgestellt werden, doch beweist die Unlöslichkeit in A. u. in Salzsäure, daſs das Prod. verschieden ist von dem m-Toluylendiaminthioharnstoff, sowie dem Körper, welcher von LUSSY durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluylendiamin in k., alkoh. Lsg. erhalten wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 293) und ebenfalls verschieden von dem in der franz. Patentschrift 326 113 beschriebenen Einwirkungsprod. von $^1/_2$ Mol. Schwefelkohlenstoff auf 1 Mol. Toluylendiamin. Das neue Prod. ist ferner im Bzl. unl., nahezu unl. in Eg., etwas l. Aceton; in konz. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit gelblichbrauner Farbe auf und beim Verdünnen der Lsg. mit W. entsteht ein flockiger, orangefarbener Nd. Die Herst. des Schwefelfarbstoffs aus dem neuen Ausgangsprod. geschieht durch Verschmelzen mit Schwefel bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels.

Kl. 22d. Nr. 172016 vom 27/10. 1903. [14/6. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.* Neue braune Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man *alkylierte m-Aminophenolderivate* mit aromatischen Aminen u. Phenolen bei Ggw. von Schwefel, bezw. Schwefel abgebenden Substanzen erhitzt. Es tritt unter Schwefelwasserstoffentw. eine lebhafte Rk. ein, wobei je nach der Natur der angewendeten Komponenten gelbbraune bis rotbraune Farbstoffschmelzen entstehen. Diese l. sich in Schwefelalkalien und Alkalien leicht auf, und können direkt zum Färben von ungebeizter Baumwolle Verwendung finden, oder es werden die Farbstoffe aus den filtrierten Farbstofflsgg. in der üblichen Weise durch Einblasen von Luft, Zusatz von SS., Salmiak oder Kochsalz in fester Form abgeschieden. Die Färbungen auf ungebeizter Baumwolle aus schwefelalkal. Salzbade zeigen eine bemerkenswerte Echtheit, welche durch Nachbehandlung mit Metallsalzen, wie Chromkali und Kupfersalzen, noch erhöht werden kann. In erster Reihe kommt das *Dimethyl-m-aminophenol* u. dessen Substitutionsprodd. (*Dimenthylaminophenolcarbonsäure*, Chlor- u. Thioderivate), sowie seine Homologen und Analogen in Frage. So liefert das erstere einen gelbbraunen Farbstoff, *Diäthyl-m-aminophenol* Rotbraun, *Monomethyl-*, bezw. *-äthyl-m-aminophenol* Rotbraun, *Benzylmethyl-* und *Benzyläthyl-m-aminophenol* Rotbraun, *Methylen-*, *Äthylen-* u. *Benzyliden-m-aminophenol* rötliches Braun, *Methyl-* und *Äthyl-m-aminokresol* rötliches Braun. An Stelle der einfachen Alkyl-m-aminophenole lassen sich auch deren Substitutionsprodd., wie Carbonsäuren sogenannte Glycinderivate. Äther, Ester, Aminoderivate etc., sowie die durch Kondensation mit Aldehyden in saurer Lsg. erhältlichen Methanderivate verwenden. — Verwendbare Amine und Phenole führt die Patentschrift in reicher Zahl auf.

Kl. 22d. Nr. 172079 vom 24/8. 1905. [14/6. 1906].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von blauen Schwefelfarbstoffen.* Blaue Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man *p'-Methyl-* oder *Äthylamino-m'-chlor-p-oxydiphenylamin* mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. Die Darst. dieser Diphenylaminderivate geschieht durch Reduktion der aus *o-Chlormonomethylamin* oder *o-Chlormonoäthylamin* u. *p-Aminophenol* erhaltenen *Indophenole;* das in grauweifsen Nadeln kristallisierende *p-Oxy-p'-methylamino-m'-chlordiphenylamin* schmilzt bei 105°, die äthylierte Base bei 115°. Ihre alkal. Lsgg. färben sich an der Luft schnell blau. Selbstverständlich können an Stelle der Basen auch die Indophenole selbst der Schwefelschmelze unterworfen werden.

Kl. 22e. Nr. 172118 vom 29/7. 1905. [15/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe.* Während durch Einw. von Alkalien auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen oder auf Gemenge der Halogenalkylate von Chinaldin- u. Chinolinbasen bekanntlich rote Farbstoffe, welche als photographische *Sensibilisatoren* in der Praxis verwendet werden, entstehen, werden nun prächtig blaue Farbstoffe erhalten, wenn man diese Einw. in Ggw. von *Formaldehyd* oder von formaldehydgebenden Substanzen, z. B. *Anhydroformaldehyd, Methylal, Äthylal*, vorsichgehen läfst. Man kann hierbei sowohl in alkoh. als auch in wss. Lsg. arbeiten; aber auch andere Lösungsmittel, z. B. Pyridin, können zur Anwendung gelangen. Die danach erhaltenen Farbstoffe sind die halogenwasserstoffsauren Salze der zugehörigen Farbbasen; durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen kann man aus ihnen die Salze anderer SS. darstellen, so z. B. mit Silbernitrat die ll. Nitrate. Die neuen Farbstoffe sind wegen ihrer aufserordentlichen Lichtunbeständigkeit für koloristische Zwecke nicht verwendbar, dagegen verleihen sie den Halogensilberemulsionen den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen rotes Licht. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Farbstoffe aus 1. *Chinolinjodäthylat* und *Chinaldinjodäthylat* in alkoh. Lsg. 2. *Chinolinchlormethylat* und *m-* oder *p-Toluchinaldinjodäthylat* in wss. Lsg. und 3. aus Chinaldinjodäthylat in Pyridinlsg.; der erstere kristallisiert in prächtigen, grünmetallglänzenden Kristallen, die in A., Holzgeist u. Pyridin mit tiefblauer Farbe, in W. wl. sind; die Farbe der wss. Lsg. ist bedeutend rotstichiger als die der alkoh. Lsg. Die wss. u. alkoh. Lsgg. werden durch Kohlensäure nicht entfärbt, Essigsäure bewirkt erst in grofsem Überschusse Entfärbung; selbst verd. Mineralsäuren müssen in erheblicher Menge hinzugefügt werden, um die Lsgg. zu entfärben. Der Farbstoff zu 2. bildet metallglänzende Krusten, die aus A. oder Holzgeist umkristallisiert werden; in A. u. weniger in W. l. mit grünblauer Farbe; die sonstigen Eigenschaften sind wie die des vorigen Farbstoffs. Der Farbstoff zu 3. bildet metallglänzende Kristalle, die aus A. oder Holzgeist umkristallisiert werden; die Lsg. in A. ist blau; die sonstigen Eigenschaften sind wie die des Farbstoffes zu 1.

Kl. 22f. Nr. 169376 vom 14/9. 1902. [13/6. 1906].

Union lead & oil company, New-York, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleiweifs.* Es ist bereits bekannt, Bleiweifs dadurch zu erzeugen, dafs man Bleifasern, welche durch Auspressen von geschmolzenem Blei aus feinen Öffnungen entstehen und welche zum gröfsten Teil, bezw. an ihrer Oberfläche durch Behandlung mit Essigsäure und Luft in essigsaures Blei übergeführt sind, in Ätzkammern mit Kohlensäure und Wasserdampf behandelt. Um hierbei ein Zusammenballen der Bleifasern und dadurch bedingtes schlechtes Einwirken der Ätzmittel zu verhindern, werden nun die Bleifasern auf einem aus einem endlosen Band bestehenden, mit gleichförmiger Geschwindigkeit sich bewegenden Träger unmittelbar nach ihrer Erzeugung und nach Passierung eines Essigsäurebades der Ätzkammer zugeführt, so dafs die lose aufeinander geschichteten Bleifasern in ihrer lockeren Lage erhalten und alle Stellen derselben der Wrkg. der ätzenden Gase gleichmäfsig ausgesetzt werden. In der die Ätzgase enthaltenden Kammer sind fortlaufend sich bewegende Förderbänder vorgesehen, welche die Bleifasern von dem endlosen Träger empfangen und so angeordnet sind, dafs die Bleifasern von einem Förderband auf das andere gleiten, wodurch die Bleimassen in geeigneten Zwischenräumen gewendet werden. Die Bewegung des endlosen Trägers und der Förderbänder ist dabei so geregelt, dafs die Bleifasern der Ätzkammer periodisch in bestimmten Mengen zugeführt werden, so dafs die in die Kammer eingeführten Bleimassen in den Zwischenräumen in Ruhe verbleiben, während eine Vorrichtung

vorgesehen ist, wodurch das in der Kammer befindliche Blei während der Zers. ohne Störung der Fasern durch angesäuertes W. genetzt und feucht gehalten wird. Das mit Bleiweifs bedeckte Blei gelangt dann in eine Waschtrommel, welche es vom Bleiweifs trennt und zu weiterer Verarbeitung fortführt, während das Bleiweifs durch die Maschen der Trommel hindurchfällt und zu einer Trockenvorrichtung gepumpt wird.

Kl. 22f. Nr. 170478 vom 27/5. 1905. [7/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163455 vom 29/12. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1565.)

Rudolf Alberti, Goslar a. H., *Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlicht weifsbleibenden Lithoponen*. Das gemäfs dem Hauptpat. angewendete Bariumsuperoxyd läfst sich nun auch durch *Wasserstoffsuperoxyd* oder die *Superoxyde der Alkalien und der anderen alkalischen Erden* ersetzen. Auch hierdurch wird diejenige Verb., welche sich bei der üblichen Herstellungsweise der Lithopone in geringen Mengen bildet und das Schwarzwerden derselben im Sonnenlichte hervorruft, in eine höhere Oxydationsstufe, die gegen Sonnenlicht indifferent ist, übergeführt. Aufserdem enthält nun das fertige Prod. weder Bariumoxyd noch kohlensauren Baryt, ist also frei von jeden schädlichen Beimengungen. Die Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes erfolgt in den Waschbottichen nach Auswaschung der nach den gewöhnlichen Verff. hergestellten Lithopone bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter Zusatz von kohlensaurem Natron, da die Zers. und Einw. nur in alkal. Lsg. vor sich geht. Die Behandlung mufs so lange fortgesetzt werden, bis eine entnommene Probe der Lithopone sich im Sonnenlichte nicht mehr schwärzt.

Bibliographie.

Böttger, R., Beiträge zur Geschichte und Methode des chemischen Unterrichts in der Volksschule. Leipzig 1906. gr. 8. VI und 78 SS. Mark 1,40.

Briggs, W., and Stewart, R. W., Chemical Analysis, qualitative and quantitative. 5. impression (4. edition), revised and enlarged by **H. W. Bausor**. London 1906. 8. 212 pg. with figures. cloth. Mark 3,70.

Candlot, E., Ciments et Chaux hydrauliques. Fabrication, propriété, emploi. 3. édition, revue et augmentée. Paris 1905. 8. av. 24 tableaux, 2 planches et 144 figures. toile. Mark 14.

Donath, B., Die Grundlagen der Farbenphotographie. Braunschweig 1906. 8. VIII u. 160 SS. mit 1 farbigen Tafel und 35 Abbildungen. Mark 5.

Ehrenfeld, R., Grundrifs einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik, zugleich eine Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie. Heidelberg 1906. 8. Mark 8.

Fritsch, J., Fabrication de la Fécule et de l'Amidon d'après les procédés les plus récents. 2. édition, entièrement refondue et augmentée. Paris 1906. 8. 392 pg. av. 1 planche et 104 gravures. Mark 6,50.

Geitz, A., Pyrogene Reaktionen in der Hochspannungsflamme. München 1905. 8. 63 SS. mit 2 Tafeln.

Granger, A., La Céramique industrielle. Chimie, technologie. Paris 1905. 8. X et 644 pg. av. 179 figures. toile. Mark 14.

Haussner, A., Vorlesungen über mechanische Technologie der Faserstoffe, Spinnerei, Weberei, Papierfabrikation. Teil I. Wien 1906. gr. 8. 244 SS. mit 7 Tafeln und Figuren. Mark 7.

Hopkins, N. M., Experimental Electrochemistry. London 1906. 8. 298 SS. with 130 illustrations. cloth. Mark 12,30.

Jahrbuch der Österreichischen Chemischen Industrie (chemische Industrie, Gummi, Gaswerke, Petroleum, Kerzen u. Seifen). Herausgegeben von **R. Hanel**. Jahrgang 1906. Wien 1906. 8. 118 SS. kart. Mark 3,30.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer** und **W. Kerp**. Für 1904. Heft 5. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 913—1152. Mark 10.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1905. Jahrgang 51 (Neue Folge. Jahrg. 36). Bearbeitet von **F. Fischer**. Abteil. I: Unorganischer Teil. Leipzig 1906. gr. 8. XXVIII u. 640 SS. mit 284 Figuren. Mark 14.

Lahousse, E., Cours élémentaire de Chimie Physiologique. Paris 1906. 8. av. figures. Mark 4.

Lehne, A., Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe u. ihre Anwendung in Färberei u. Zeugdruck. Ergänzungsband II. Lieferung 3. Berlin 1906. Lex. 8. SS. III, 33—48 u. (Gesamtregister) IX SS. mit 85 Mustern. Mark 6.

Ergänzungsband II, jetzt vollständig, 60 SS. mit 246 Mustern. Mark 18. — Hauptwerk u. Ergänzungsband I. 1894—1899. 110 u. 64 SS. mit 772 Mustern. Mark 57.

Mc Crudden, F. H., Uric Acid. Chemistry, Physiology and Pathology of Uric Acid and the physiologically important Purin Bodies. New-York 1906. 8. 318 pg. Mark 12,50.

Mann, G., Chemistry of the Proteids. Based on O. COHNHEIMs „Chemie der Eiweifskörper". London 1906. 8. 624 pg. cloth. Mark 15,50.

Nietzki, R., Chemie der organischen Farbstoffe. 5., umgearbeitete Auflage. Berlin 1906. 8. XIV u. 362 SS. Leinenband. Mark 8.

Parnicke, A., L'appareillage mécanique des Industries Chimiques. Adaptation Française de l'ouvrage: „Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik" par **E. Campagne**. Paris 1906. gr. in-8. 356 pg. av. 298 figures. Mark 10,50.

Peters, T., Salmon, M., u. **Meyer, O.**, Chemische Experimente. Handreichung für Lehrer und Seminaristen, zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung. 2., erweiterte Auflage. Halle 1906. 8. mit 24 Figuren. Gebunden. Mark 3.

Pockels, F., Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906. gr. 8. X u. 519 SS. mit 6 Tafeln in-4. und 168 Figuren. Leinenband. Mark 16.

Pozzi-Escot, E., Les Actualités Chimiques et Biologiques. Tomes 1—4. Paris 1906. 8.

Tome 1: Phénomènes de réduction dans les organismes. 96 pg. Mark 1,50. — Tome 2: Mécanique chimique. 112 pg. Mark 1,50. — Tome 3: Toxines et venins et leurs anti-corps. 116 pg. Mark 1,50. — Tome 4: Sérums immunisants. 108 pg. Mark 1,50.

Rijst, J. J., Het Kokosvet. Bijdrage tot de kennis der Vetten en Vetzuren. Leiden 1905. 8. VIII und 290 pg. Mark 6.

Sackur, O., Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie. Halle 1906. 8. Mark 1.

Schluſs der Redaktion: den 30. Juli 1906.

Schott, G. A. 584.
Schreib, H. 637.
Schtscherbakow, M. 623.
Shrimpton, A. G. 610.
Shukow, I. 588.
Simon, L. J. 598.
Smieciuszewski, B. 596.
Söhngen, N. L. 622.
Stanĕk, V. 631.
Stenger, E. 611.
Sutherland, W. 582.
Swirlowsky, E. 614.
Szilárd, B. 594.
Takahashi, T. 621.
Talbot, B. 642. 643.
Tarugi, N. 630.
Trillat, A. 633.
Truchot, P. 638.
Union lead and oil company 650.
Uta, F. 636.
Vesterberg, A. 591.
Voege, W. 581.
Wahl, A. 597.
Wallach, O. 599. 602. 608.
Warburg, O. 597.
Willanen, K. 619.
Willen, L. 634.
Wohlgemuth, J. 619.
Wood, R. W. 589.
Wüst, F. 638.
Zedner, J. 583.
Zellner, J. 615.
Zimmermann, A. 640.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 2. August 1906.

12d. B. 40296. **Filterkerzen**, Verfahren und Vorrichtung zur Filtrierung und Filterspülung in offenen Filtern mit — und diese umschliessender Sandschüttung. Hans Bolze, Worms. 22/6. 1905.

12d. F. 17689. **Elektroosmose**, Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen in Brei- oder Schlammform mittels der —; Zus. z. Pat. 124509. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15/6. 1906.

12e. C. 13519. **Gase**, Reinigungsmaterial für —, insbesondere Auspuffgase von Explosionsmaschinen. Alfred Cords, Berlin. 30/3. 1905.

12i. K. 29500. **Metallsuperoxyde**, Verfahren z. Herstellung von —. Kirchhoff & Neirath, Berlin. 2/5.1906.

12q. K. 31584. **1,2-Diazooxynaphtalinsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. K. 28207. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 6/7. 1905.

17a. Sch. 24496. **Kälteerzeugung**, Vorichtung zur —. Paul Schauer, Berlin. 21/10. 1905.

22b. F. 20795. **Naphtalinreihe**, Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/10. 1905.

22d. F. 21155. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violettrötlicher —; Zus. zum Pat. 171177. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15/1. 1906.

22f. St. 8897. **Schwefelzink**, Apparat zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 167172. Henry William Stucklé, Dieuze (Els.-Lothr.) 21/5. 1904.

30h. B. 39249. **Bakteriengifte**, Verfahren zur Herstellung von zu Immunisierungszwecken geeigneten Lösungen von —. Dr. Peter Bergell und Dr. Fritz Meyer, Berlin. 17/2. 1905.

30h. R. 20274. **Tonerdelösungen**, Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter —. Dr. Rudolf Reiss, Charlottenburg. 15/10. 1904.

30k. Z. 4749 urd Z 4766. **Chlorammoniumdämpfe**, Inhalationsvorrichtung für —. Fa. Moritz Zwar, Dresden-A. 11/1. 1906 u. 19/1. 1906.

39b. B. 40666. **Zelluloidartige Massen**, Verfahren zur Darstellung —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/8. 1905.

Klasse:

58d. D. 14470. **Kaffeebohnen**, Verfahren zur Verminderung des Kaffeingehalts von rohen unzerkleinerten —. Christian Detlefsen, Bremen. 9/3.1904.

80b. W. 21919. **Calciumsulfat**, Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels aus — u. Magnesiumsulfat. Ludwig Weiß, Budapest. 27/2. 1904.

6. August 1906.

4g. F. 21519. **Heizbrenner**, Koch- und — für flüssige Brennstoffe. Josef Feldmeyer, München. 28/12. 1905.

12m. C. 14047. **Chromsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 31/10. 1905.

12q. L. 21847. **Acetylsalicylsäure**, Verfahren zur Herstellung des Lithium- und Calciumsalzes der —. Dr. Arthur Liebrecht, Frankfurt a. M. 30/11. 1905.

22a. C. 12427. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 167640. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 20/1. 1904.

22e. B. 41790. **Indigo**, Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem —; Zus. z. Pat. 148114. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/12. 1905.

80h. G. 19842. **Phosphoreisenpräparat**, Verfahren zur Herstellung eines —. Ferro-Phosphat-Gesellschaft Emilio Schramm & Co., Hamburg. 21/4. 1904.

80h. T. 10090. **Eisenpräparate**, Verfahren zur Herstellung von —. Isidor Traube und Richard Wolffenstein, Berlin. 19/12. 1904.

42l. B. 22171. **Quecksilberluftpumpe**, Schwingende —. Dr. Ulrich von Reden, Franzburg bei Gehrden bei Hannover. 9/11. 1905.

78c. V. 4827. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Franz Volpert, Dortmund. 19/9. 1902.

78c. V. 6276. **Sicherheitssprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Anm. V. 4880. Dr. Franz Volpert, Dortmund. 16/11. 1905.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoergasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN S. 42**, Gitschinerstr. 44.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

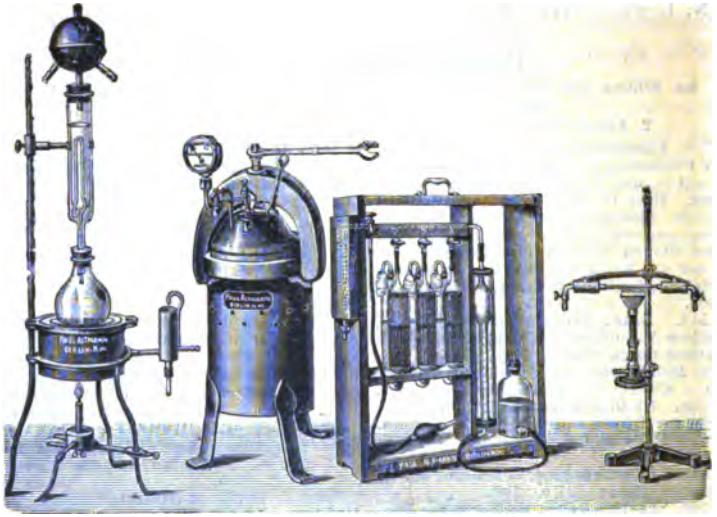
Dresden-A. 19.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[83

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. Friedländer & Sohn. Berlin NW. 6.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Zu dem ermässigten Preise von **2 Mark** ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,

als

Leitfaden und zu Repetitionen

für

Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker

von

Dr. Hugo Amsel.

Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises **15 Mark**) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von **Mitscherlich** und **Berzelius.**

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Heese, Berlin.

SEP 5 1906

Nr. 8.
S. 653—786.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2.
22. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Göckel (H.), Laboratoriumsausguß 653.
Dougal, Proberöhrchen 653.
Struthers, Siphonpipette 653.
Gore (H. C.), Hohe Vakua im Exsikkator 653.
Ackermann (E.) u. v. Spindler (O.), Aräometer 654.
Villiers (R.), Liebigscher Kaliapp. 654.
Rössler (O.), Reinigung v. Deckgläschen 655.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rudorf (G.), Period. System u. Einteilung der Elemente 655.
Briner (E.), Chem. Gleichgewichte 655.
Travers (M. W.), Verteilungssatz für Adsorption und Okklusion 655.
Lewis (G. N.), Komplexbildung, Hydratation und Farbe 656.
Bakker (G.), Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche 656.
Bechhold (H.) u. Ziegler (J.), Beeinflußbarkeit der Diffusion in Gallerten 656.
Abel (E.), Theoret. Elektrochemie 657.
Broniewski (W.), Beziehungen zwisch. der Änderung des elektr. Widerstandes und der Ausdehnung fester einatom. Stoffe 657.
Simpson (G. C.) und Atkinson, Ist der Staub in der Atmosphäre geladen? 658.
Jones (H. C.), Lindsay (Ch. F.) u. Carrol (Ch. G.), Leitfähigkeit von Salzen in gemischt. Lösungsmitteln: W., Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol 658.
Ritz (W.), Photographie der infraroten Strahlen 658.
Hull (G. F.), Einfluß elektr. Felder auf Spektrallinien 658.
Luginin (W.) u. Kablukow (I.), Best. der Wärme, die bei Addition von Br durch ungesätt. Verbb. frei wird 658.
Herzog (R. O.), Geschwindigkeit der Fermentrkk. 658.

Anorganische Chemie.

Pellini (G.), Isomorphismus zwischen Te u. Se 659.
Huff (W. B.), Elektrostat. Ablenkung der α-Strahlen des Radiotellurs 659.
Lewis (G. N.) und Wheeler (P.), Elektr. Leitfähigkeit von Lsgg. in fl. Jod 659.

Bodroux (F.), Darst. von HJ-Lagg. 660.
Berthelot, Absorption von N durch organ. Substanzen unter dem Einflusse radioaktiv. Stoffe 660.
Perman (E. Ph.) u. Davies (J. H.), Physikal. Konstanten des NH_3: Einfluß von Temperatur- und Druckänderung 660.
Moureu (Ch.) u. Biquard (R.), Ggw. von Neon in den Gasen v. Thermalquellen 661.
Hoffmann (J.), Gewinnung des Borsulfids aus Ferrobor 661.
Bruni (G.) u. Padoa (M.), Fällung und Lösung von Metallsulfiden 662.
Mallet (E.) u. Guye (Ph. A.), Diaphragmen aus Fe_2O_3 bei der Elektrolyse der Alkalichloride 662.
Van't Hoff (J. H.) und Barschall (H.), Gegenseitiges Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat 662.
Trautz (M.) u. Anschütz (A.), Löslichkeitsbestst. der Bariumhalogenate 662.
Guntz (A.) u. Roederer (G.), Amalgame des Sr 663. — Metallisches Sr 664.
v. Jüptner (H.), Chemie des Eisens 665.
Fabry (Ch.) u. Buisson (H.), Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Herst. eines Systems spektroskopisch. Normalen 665.
Malfitano (G.), Elektr. Leitvermögen von kolloidalem $FeCl_3$ 665.
Levin (M.), Ursprung der β-Aktivität d. Th und Aktiniums 665.
Sabat (B.), Einfluß der Radiumstrahlen auf das Leitvermögen der Elektrolyte 666.
Rutherford (E.) und Boltwood (B. B.), Relat. Verhältnis von Ra und U in radioakt. Mineralien 666.
Eve (A. S.), Best. des Ra in Mineralien durch die γ-Strahlung 666.
Friedrich (K.) u. Leroux (A.), Silber u. Schwefelsilber 667.
Manuelli (A.), Einw. von S auf Metallsalzlagg. 667.
Levin (M.), Absorption der α-Strahlen des Poloniums 668.
Binet du Jassonneix, Redukt. des Molybdändioxyds durch Bor und Verb. von Bor mit Mo 668.

Organische Chemie.

Ranfaldi (F.), Kristallographie neuer organ. Substanzen 669.
Oddo (G.) u. Mameli (E.), Trichloräthyläther-1,2,2 669.
Henry (L.), Buelens u. Muset, Sekund. Alkohole d. dichotomisch. Oktans $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$ 669.
Chablay (E.). Redukt. der prim. ungesätt. Alkohole der Fettreihe durch Metallammoniumverbb. 669.
Tiffeneau u. Dorlencourt, Umwandlung sekundär-tertiärer α-Glykole in Ketone und Umlagerung des Hydrobenzoins 670.
Barmwater (F.), Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten 671.
Morel (A.), Verknüpfung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren 671.
Fischer (E.), Spaltung d. α-Aminoisovaleriansäure in die opt.-akt. Komponenten 671.
Ost (H.) u. Voigt (O.), Zelluloseacetate 672.
Bauer (E.), Dissociationskonstanten schwach. Säuren 674.
Dutoit (P.) u. Gagnaux (L.), Kinetik der Umwandlung Thioharnstoff $\rightarrow$ Ammoniumsulfocyanid in verd. wss. Lsg. 675.
Ackermann (D.), Benzolsulfomethylguanidin 675.
Gaudechon (H.), Wrkg. der elektr. Entladung auf Cyan 675.
Luther (R.) u. Goldberg (E.), Sauerstoffhemmung der photochem. Chlorrkk. in ihrer Beziehung zur photochem. Induktion, Deduktion und Aktivierung 676.
Farup (P.), Elektrolyt. Reduktion 676.
Bülow (C.) und Busse (F.), Fettaromat., gemischte Disazoverbb. des p-Phenylendiamins mit heterocykl. Seitenketten 676.
Sommerhoff (E. O.), Verhalten d. Trinitrobenzolderivate mit cykl. Aminen 677.
Borsche (W.), Überführung der Aldoxime in Säurenitrile 678.
Dekker (J.), Konstitution des Tannins 678.
Hantzsch (A.), Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte 679.
Fischer (E.) und Schmitz (W.), Phenylbuttersäuren und ihre α-Aminoderivate 679.
Kondakow (J.) u. Schindelmeiser (J.), Schwedisches Terpentinöl 680.
Vesterberg (A.), Elemiharz 680.
Biehringer (J.) u. Borsum (W.), Schwefelsaure Salze des o-Tolidins und Titrierung des schwefelsauren Benzidins 681.
Heller (G.) und Langkopf (O.), Mineralsaure Salze der Phtaleïnreihe 681.
Padova (R.), Kondensationen mit Anthranol 682.
Hausmann (W.) und Wozasek (O.), Entgiftung des Solanins durch CO_2 682.
Carrasco (O.) u. Padoa (M.), B. und Zers. des Indolkernes durch katalytische Einw. von Ni 683.
Ellinger (A.), Oxydat. des Tryptophans zu β-Indolaldehyd 683.
Mazzara (G.) und Borgo (A.), Einw. von Sulfurylchlorid auf Pyrazol 684.
Pictet (A.), Alkaloide des Tabaks 684.
Koenigs (W.), Merochinen und Konstitut. der Chinaalkaloide 684.
Führer (H.), Physiolog. Beitrag zur Frage der Konstitut. der Farbammoniumbasen 687.
Bogert (M. T.) und Seil (H. A.), 3-Aminochinazolin und das entsprechende 3,3'-Dichinazolyl aus 6-Nitroacetylanthranil und Hydrazinhydrat 687.
Hugounenq (L.) u. Galimard (J.), Vom Ovalbumin herstammende Diaminosäuren 688.

Physiologische Chemie.

Strunk (H.), Latex der Kickxia elastica 689.

SEP 5 1906

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 8. 22. August.

Apparate.

Heinrich Göckel, *Neuer Laboratoriumsausguſs.* Um Gegenstände von groſser Länge oder groſsem Umfang, wie z. B. Flaschen von 12 l Inhalt, bequem unter der Wasserleitung reinigen zu können, hat Vf. ein Ausguſsbecken aus Steinzeug konstruiert, welches, in Tischhöhe montiert, einen bis auf den Fuſsboden reichenden kegelförmigen Unterteil besitzt, während der Oberteil innen 60 × 35 cm groſs ist. In dem ersteren befinden sich in verschiedenen Höhen Nuten, auf welche Siebplatten gelegt werden können, während unten auf dem Abfluſsrohr ein aufgeschliffenes Ventil sitzt, durch welches der Wasserabfluſs entweder ganz abgesperrt oder mittels eines Kettchens beliebig reguliert werden kann, so daſs man groſse Gefäſse wie Aräometercylinder auch im fliefsenden W. temperieren kann. Die ebenfalls aus Steinzeug bestehende hohe Rückwand, die den Arbeitstisch vor Nässe schützen soll, trägt einen kleinen Balkon zum Aufstellen der zum Reinigen benötigten Flaschen und Bürsten, sowie einen Haken zum Einhängen des Kettchens für das Regulierventil. Nebenhähne, Wasserstrahlgebläse etc. lassen sich bequem anbringen. — DRGM. 279 873. Braun oder auch weiſs glasiert zu beziehen vom Vf., Berlin W. 9, Königsgrätzer Str. 19, oder von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, Akt.-Ges., Charlottenburg, Berliner Str. 22b. (Chem.-Ztg. **30**. 755 bis 756. 4/8. Berlin.) HAHN.

Dougal, *Proberöhrchen.* (Fig. 29.) Modifizierter Kolben, anwendbar zum Lösen von Metallen, Mineralien etc.; die Lsg. vollzieht sich ruhig, da die entwickelten Gase durch 2 Öffnungen entweichen können. — Zu beziehen von J. J. GRIFFIN and SONS, London. (The Analyst **31**. 246. Juli.) BLOCH.

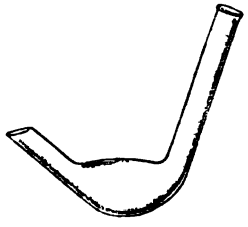


Fig. 29.

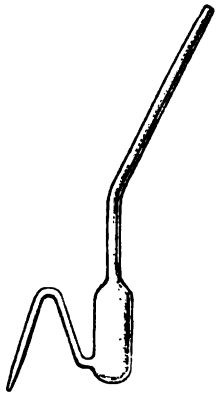


Fig. 30.

Struthers, *Siphonpipette* (Fig. 30). Die Pipette ist kompakt, bietet wenig Gefahr, daſs Fl. in den Mund gelangt, macht es unnötig, zum Aufhalten des Stromes den Finger anzulegen. Die Regulierung geschieht durch einfaches Kippen der Pipette; das ausfliefsende Volumen ist immer das gleiche. — Zu beziehen von J. J. GRIFFIN and SONS, London (The Analyst **31**. 247. Juli.) BLOCH.

H. C. Gore, *Hohe Vakua beim Scheiblerschen Exsikkator.* Die von BENEDICT u. MANNING (Amer. Chem. J. **27**. 340; C. **1902**. I. 1391) angegebene Ätherschwefel-

säuremethode zur *Erzeugung hoher Vakua in Exsikkatoren* ist von den genannten Autoren hauptsächlich bei dem in Laboratorien wenig gebräuchlichen HEMPELschen Exsikkator angewendet worden. Beim SCHEIBLERschen Exsikkator, bei dem sich die Schwefelsäure nicht, wie beim HEMPELschen im oberen Teile des Apparates, sondern am Boden befindet, wird die Methode in der folgenden Weise angewendet: Ein SCHEIBLERscher Exsikkator von 20 cm innerem Durchmesser wird mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen versehen, durch den ein mit gut schliefsendem Glashahn versehenes Glasrohr geführt ist, das umgebogen ist und im Inneren des Exsikkators am Deckel endet. Der Stopfen wird vor dem Gebrauch mit einem mit Chlf. befeuchteten Lappen gut gereinigt und dann mit einem Gemisch aus Vaseline u. Bienenwachs, in dem beim Schmelzen etwas Kautschuk gelöst worden ist, eingefettet. Der Glashahn wird ebenfalls mit diesem Gemisch eingefettet, während bei dem Schliff des Deckels ein Gemisch aus Vaseline und Bienenwachs verwendet wird. Der Exsikkator ist innen mit einem einfachen U-förmigen Manometer versehen und wird mit ca. 200 ccm konz. H_2SO_4 beschickt. Auf der H_2SO_4 schwimmt eine Petrischale von ca. 10 cm Durchmesser. Zwischen Exsikkator und Pumpe werden 2 Flaschen eingeschaltet, von denen die eine leer ist, während die andere mit etwas W. beschickt ist und zur Beobachtung des Gasaustrittes dient. In die Petrischale werden mittels eines langhalsigen Trichters 20—25 ccm Ä. gebracht. Dann wird evakuiert, bis keine Gasblasen mehr entweichen, und nun der Hahn geschlossen. Allmählich fällt dann der Druck und erreicht in kurzer Zeit ein Minimum von ca. 1 mm. Sehr schnell wird das Minimum erreicht, wenn man durch gelinde Bewegung dafür sorgt, dafs immer neue Oberflächen der Schwefelsäure mit den Ätherdämpfen in Berührung kommen. Im letzteren Falle verdampft das W. so schnell, dafs beim Trocknen wasserreicher Substanzen leicht Verluste durch Spratzen entstehen können. Nach mehrtägigem Stehen eines in der angegebenen Weise evakuierten Exsikkators hat Vf. eine geringe Tendenz zur B. von Säuredämpfen beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 834—37. Juli. U. S. Dep. of Agr. Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

Edw. Ackermann u. O. v. Spindler, *Einiges über Aräometer.* Vff. haben den Aräometern eine in einen oben und unten glatten Kegel auslaufende Form, sogenannte „Torpedoform", gegeben und das Hg durch eine horizontale Wand im unteren Konus ohne äufsere Einschnürung abgetrennt. Hierdurch wird eine gröfsere Reibung zwischen Fl. und Aräometer und ein Festsetzen von Luftblasen, wie dies bei den grofsen, abgeschnürten Schwimmkörpern der Fall ist, vermieden. Die Sicherheit der Ablesung gewinnt sehr, wenn man Aräometerrohre benutzt, die in KARDANischen Ringen hängen. Der Spielraum zwischen Aräometer u. Rohrwandung sollte mindestens 0,5 cm ringsum betragen. Zur Temperaturregulierung verwenden Vff. mit Zu- und Ablaufstutzen versehene Fufscylinder, welche das freihängende Aräometerrohr aufnehmen und von W. von beliebiger Temperatur durchströmt werden. Wegen der Oberflächenspannung endlich ist es durchaus notwendig, dafs feine Aräometer nur in den Fll. justiert und nachgeprüft werden, für welche sie bestimmt sind. Aräometer und Aräometerrohr müssen absolut sauber sein.

Um das Ausarbeiten von Korrekturtabellen zu vermeiden, haben Vff. Aräometer anfertigen lassen, welche statt der gewöhnlichen Skala eine solche mit Millimeterteilung besitzen. Man stellt mittels Pyknometer den Wert von 3 Punkten der Skala fest und interpoliert die zwischen diesen liegenden Werte. Angefertigt und vertrieben werden diese Neuerungen durch AUER & Co. in Zürich. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 457—60. 14/7.) DÜSTERBEHN.

R. Villiers, *Abänderung des Liebigschen Kaliapparates.* Anstatt, dafs die

drei Kugeln des alten LIEBIGschen Kaliapp. sich in einer Ebene befinden, ordnet Vf. die Mittelpunkte aller fünf Kugeln auf einem Kreisbogen an; auf diese Weise soll die Absorptionsfl. dem Durchgang der Gase den geringsten Widerstand entgegensetzen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 250. 15/7.) DITTRICH.

O. Rössler, *Ein einfaches Verfahren, Deckgläschen zu reinigen.* Zur Entfernung der angetrockneten organischen Stoffe befreit man die Deckgläschen bei Ölimmersion sofort nach Gebrauch vom Cedernöl u. sammelt sie in schwacher Sublimatlsg. Erhitzt man sie dann einige Minuten in W., dem einige Tropfen H_2SO_4 u. bei Beginn des Kochens tropfenweise Kaliumpermanganatlsg. zugesetzt wurden, so sind sie nach Abspülen mit W. oder Abreiben mit einem feinen Tuche leicht zu reinigen. Mit Vorteil lassen sich zu diesem Zwecke die austitrierten h. Lsgg. von der maßanalytischen Wasserunters. nach KUBEL-TIEMANN nach Zusatz einiger Tropfen Chamäleonlsg. verwenden. (Apoth.-Ztg. **21**. 488. 16/6. Baden-Baden.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Rudorf, *Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente.* Die Umformung des periodischen Systems von ZENGHELIS (Chem.-Ztg. **30**. 294. 316; C. **1906**. I. 1474) bietet keine Vorteile gegenüber den alten Systemen. WERNERS System (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 914; C. **1905**. I. 1065) ist nichts anderes, als eine nicht zweckmäßige Umänderung der STAIGMÜLLERschen Anordnung. — Solange nicht ein wirklicher, unzweideutiger Beweis für die Existenz einer Verb. der Edelgase gebracht wird, muß man annehmen, daß keine Verbb. von diesen existieren, u. daß diesen die Valenz 0 zukommt. Sie gehören jedenfalls zwischen die Gruppe der Halogene u. die der Alkalimetalle u. können als „nullte" Gruppe (ERRÉRA, Bull. de l'Acad. Roy. Belg. **1900**. 160) vor die erste Gruppe gestellt werden. Der Wasserstoff paßt überhaupt nicht ins System und wird nach LOTHAR MEYER am besten weggelassen. Vf. zählt auf, was an der ZENGHELISschen Anordnung verfehlt ist; er hält die ursprüngliche Form des periodischen Systems von MENDELEJEW und LOTHAR MEYER oder die BRAUNERsche Umänderung zur Einreihung der seltenen Erden für die beste; „man muß (RUDORF, Das periodische System 1904. S. 245) unbedingt von einem ganz neuen Standpunkt ausgehen, wenn die jetzigen Formen nicht befriedigend sind, sondern bessere verlangt werden". (Chem.-Ztg. **30**. 595—96. 16/6. London.) BLOCH.

E. Briner, *Untersuchungen über einige chemische Gleichgewichte.* (Journal de Chimie Physique **4**. 267—84. 12/7. 1906. [Nov. 1905.] Genf. Phys.-chem. Lab. der Univ. — C. **1906**. II. 196 u. 392.) SACKUR.

Morris W. Travers, *Der Verteilungssatz für den Fall, daß eine der Phasen fest ist: Adsorption und Okklusion.* Die Begriffe Adsorption und Okklusion werden gewöhnlich ohne strenge Unterschiede gebraucht, weil zu einer exakten Definition die experimentellen und theoretischen Grundlagen fehlen. Um Klarheit anzubahnen, bestimmt Vf. die Absorption von Gasen durch Kohle, und zwar die Menge des Gases, die bei einem bestimmten Drucke u. bestimmter Temperatur in maximo von der Kohle aufgenommen werden kann. Die Verss. werden mit H_2 u. CO_2 u. Kohle, die durch Glühen von den weichen Teilen der Kokosnuß hergestellt ist, ausgeführt. Bekannte Mengen von Kohle und Gas werden zusammengebracht und nach Einstellung des Gleichgewichtes Druck und Temperatur abgelesen. Die Temperaturen betrugen 100°, 61°, 35°, 0°, —78° und bei H auch —190°. Ist p der Gasdruck und

x die Konzentration des Gases in der festen Phase, so ist für jede Temperatur $\sqrt[n]{p}/x = $ konst.; n wächst, wenn die Temperatur sinkt. Für CO_2 ist n bei 0° = 3, bei 100° = 2; bei noch höherer Temperatur würde es wahrscheinlich = 1 sein, und dann würde der Verteilungssatz exakt gelten. H verhält sich bei —190° so wie CO_2 bei 0°.

Die Abweichung vom Verteilungssatze bei niederen Temperaturen wird erklärlich durch den Einfluſs der Diffusion in der festen Phase. Offenbar stellt sich in dieser eine stationäre Diffusionsschicht ein. TROUTON hat dagegen bei einer ähnlichen Erscheinung, der Absorption von Wasserdampf durch Baumwolle (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 292; C. **1906**. I. 1477), die B. einer fl. Phase an der Oberfläche zur Erklärung seiner Kurven angenommen. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 9—22. 21/7. [10/5.*] University College. Bristol.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis, *Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe.* In einer Arbeit: „*Über Hydratation in Lsg.*“ (Z. f. physik. Ch. **52**. 224; C. **1905**. II. 193) hatte Vf. die Farbänderungen erörtert, die auftreten, wenn man zu einer Kupfer- oder Kobaltchloridlsg. ein farbloses Chlorid zusetzt. DONNAN hat daraufhin (Z. f. physik. Ch. **53**. 317; C. **1905**. II. 1404) auf die von ihm und BASSET gegebene Erklärung dieser Erscheinungen durch B. von komplexen Ionen hingewiesen. Nach dieser Anschauung, wonach also $CoCl_2$[rot] + 2 Cl′ = $CoCl_4''$[blau] ist, müſste aber ebenso wie nach der OSTWALDschen, wonach:

$$Co\,[rot] + 2\,Cl' = CoCl_2\,[blau]$$

ist, nach dem Massenwirkungsgesetz das Verhältnis des roten Stoffes zum blauen nur von der Chlorionkonzentration abhängen. Vf. hat aber gezeigt, daſs es tatsächlich auch von der aktiven Masse des W. abhängt. Damit ist gezeigt, daſs der Farbenwechsel von Blau in Rot mit Hydratation verknüpft ist. Da nach den Verss. von DONNAN u. BASSET komplexe Anionen vorhanden sind, so dürfte der Vorgang nach folgendem Schema vor sich gehen:

$$CoCl_2(H_2O)_n[rot] + m\,Cl' = CoCl_2(Cl)''_m{}^{\cdots m}[blau] + n\,H_2O,$$

worin n wahrscheinlich eine groſse Zahl. (Z. f. physik. Ch. **56**. 223—24. 17/7. [11/1.] Mass. Inst. of Technology. Lab. of Physical Chem.) BRILL.

G. Bakker, *Der Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten über die Kapillarschicht (Z. f. physik. Ch. **49**. 609; **51**. 344; C. **1904**. II. 1363; **1905**. I. 1123) leitet Vf. auf Grundlage des thermodynamischen Potentials eine Beziehung zwischen dem Druck p_1 senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht, dem Druck p_2 parallel ihrer Oberfläche und der Dichte im betrachteten Punkt ab. Die p_2-Kurve wird genauer, als dies früher geschehen ist, studiert. Einzelheiten der rein mathematischen Ableitungen müssen im Original nachgesehen werden. (Z. f. physik. Ch. **56**. 95—104. 17/4.) BRILL.

H. Bechhold u. J. Ziegler, *Die Beeinfluſsbarkeit der Diffusion in Gallerten.* Ausgehend von physiologischen Unterss. nehmen die Vff. an, daſs ein kolloidales Medium in seiner Durchlässigkeit von den diffundierenden und von dritten Stoffen beeinfluſst wird. Die Durchlässigkeit von *Gelatine-* u. *Agargallerte* für verschiedene Elektrolyte und Nichtelektrolyte wird festgestellt, indem der Diffusionsweg dieser Substanzen mit Hilfe eines Farbstoffs (*Methylenblau* oder dem Farbstoff der roten Rübe) festgestellt wurde. In anderen Verss. wurde der Diffusionsweg von Elektrolyten, u. zwar von NaCl, resp. von Na_2SO_4 nach der Imprägniermethode bestimmt,

indem vor dem Vers. die Gallerte mit einigen Tropfen NaCl u. $AgNO_3$ (resp. von Na_2SO_4 u. $BaCl_2$) bis zur leichten Trübung versetzt wurde und der Diffusionsweg des eintretenden Cl- oder SO_4-Ions durch die Zunahme der Trübung bestimmt wurde. Aus den Bestst. geht hervor, daſs Gelatine und Agargallerte den Diffusionsweg von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten vermindern. Die Durchlässigkeit dieser Gallerten für die Diffusion von Farbstoffen wird durch NaCl u. NaJ nahezu gar nicht beeinfluſst, durch Na_2SO_4, *Traubenzucker*, *Glycerin* und *Alkohol* stark vermindert. Die Durchlässigkeit für die Diffusion von Elektrolyten wird durch Ggw. von *Traubenzucker*, *Glycerin* u. *Alkohol* vermindert, von *Harnstoff* eher begünstigt.

Vff. bestimmen noch die FF. von Gelatine- u. Agargallerten bei Zusatz der genannten Substanzen, doch scheint eine einfache Beziehung zwischen Schmelzpunktsbeeinflussung und Diffusionsbeeinflussung nicht zu bestehen. Auch verhalten sich in Bezug auf die Veränderung des F. durch Zusätze beide untersuchten Gallerten verschieden. (Z. f. physik. Ch. **56**. 105—21. 17/7.) BRILL.

Emil Abel, *Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1905.* Eine kurze Übersicht über die im abgelaufenen Jahre erschienenen Arbeiten u. Unterss. aus dem Gebiet der theoretischen Elektrochemie, der Reaktionskinetik und der Kolloidchemie. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1352—62. 3/8. [April.] Wien.) BRILL.

Witold Broniewski, *Beziehungen zwischen der Änderung des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung fester einatomiger Stoffe.* MATTEUCCI und DE LA RIVE haben gefunden, daſs der elektrische Widerstand von Stoffen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, während des Schmelzens zunimmt, während bei den sich kontrahierenden Metallen das Gegenteil eintritt. Es erscheint dem Vf. interessant, diese Beziehungen näher zu studieren. Seine ersten Betrachtungen gelten nur der Wärmeausdehnung. Der Ausdehnungskoeffizient α ist gegeben durch die Gleichung: $\alpha_t = \alpha_0 (1 + Kt)$. Diese Gleichung kann man in die Form $\alpha_t = \alpha_0 \cdot \frac{n F + T}{n F + T_0}$ bringen, in der $T_0 = 273$, $T = 273 + t$ und F den F. des Stoffes bedeuten. Die Rechnung ergibt, daſs für die Metalle Pt, Cu, Ag, Al, Pd, Au, K, Cd $n = 1$ ist. Für mehratomige Stoffe ist n nicht $= 1$, meist negativ. Die Metalle Bi, Sb, In und Tl scheinen polyatomig zu sein, desgleichen Fe bis zu 830° und Ni bis 370°.

Aus dem Gesetz von PICTET läſst sich ableiten, daſs die Zunahme des Atomvolumens vom absoluten Nullpunkt bis zum F. für alle einatomigen Stoffe identisch ist. Dieses Gesetz wurde an einer Reihe von Metallen bestätigt; ferner ist die Zunahme des Atomvolumens beim Schmelzen für diese Stoffe identisch, und die latente atomare Schmelzwärme dem absoluten F. proportional; dann ist also $\frac{L \cdot A}{F} = k$. Der Mittelwert von k ist 2,37, die einzelnen Werte für verschiedene Metalle schwanken zwischen 2,00 und 3,13. Diese Beziehungen führen für den elektrischen Widerstand zu der Folgerung, daſs der Widerstand der festen einatomigen Stoffe proportional dem freien Raum (Kovolumen) zwischen den Partikeln ist; also ist seine Änderung beim Schmelzen proportional der Differenz der Kovolumina des festen Stoffes und der Schmelze. Das Gesetz gilt nicht für Hg, für welches aber auch das obige nicht zutrifft. Berücksichtigt man die Änderung des Kovolumens mit der Temperatur, so läſst sich für die Metalle die bekannte Abhängigkeit des Widerstandes r von der Temperatur t: $r_t = r_0 (1 + \gamma t + \gamma' t^2)$ ableiten. Die Formel wird für Hg, Ag und Pb geprüft, und die entsprechenden Zahlenwerte der Konstanten γ und γ' werden ausgerechnet. (Journal de Chimie Physique **4**. 285—310. 12/7.) SACKUR.

George C. Simpson und **Atkinson**, *Ist der Staub in der Atmosphäre geladen?* Zur Entscheidung dieser wichtigen Frage wurden zwei 8 × 4 cm grofse Messingplatten in einem Abstand von 1 cm voneinander aufgestellt u. auf 5000 Volt Spannungsdifferenz geladen. Beide Platten waren mit dünnen Glasplatten bedeckt. Nach 30 Stdn., die die Platten in freier Luft gestanden hatten, waren beide gleichmäfsig mit einer dicken Staubschicht bedeckt. Der Staub ist daher entweder gar nicht geladen oder mit beiden Elektrizitäten in gleichem Mafse. (Physikalische Ztschr. **7**. 521—22. 1/8. [7/6.] Manchester.) SACKUR.

Harry C. Jones, Charles F. Lindsay u. **Charles G. Carrol**, *Über die Leitfähigkeit gewisser Salze in gemischten Lösungsmitteln: Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol.* Die Resultate der über dieses Thema von den Vff. bisher ausgeführten Arbeiten (Amer. Chem. J. **28**. 329; **32**. 521; **34**. 481; C. **1903**. I. 67; **1905**. I. 575; **1906**. I. 522) werden zusammengestellt. (Z. f. physik. Ch. **56**. 129—78. 17/7.) BRILL.

Walter Ritz, *Über die Photographie der infraroten Strahlen.* ABNEY hat 1880 entdeckt, dafs man unter gewissen Bedingungen eine Bromsilberemulsion herstellen kann, die eine aufserordentliche Empfindlichkeit für wenig brechbare Strahlen besitzt. Dem Vf. ist es gelungen, das Verf. von ABNEY zu verbessern. Die besten Resultate erhält man beim Fällen einer kons. $AgNO_3$-Lsg. mit Zink- oder Ammoniumbromid in der Wärme, auch ist der Zusatz von Pyroxylin (1,5 g auf 10 g $AgNO_3$) empfehlenswert. Weitere Einzelheiten des Verf. müssen im Original nachgelesen werden. Wiederholtes Erwärmen macht die Emulsion immer empfindlicher für rotes Licht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 167—69. [16/7.*].) SACKUR.

G. F. Hull, *Eine Untersuchung über den Einfluß elektrischer Felder auf Spektrallinien.* Vorläufige Mitteilung. Auch mit sehr empfindlichen App. konnte kein elektrisches Analogon zum Zeemaneffekt beobachtet werden. Wenn ein solches vorhanden ist, ist es sehr gering und wird noch durch eine unter gewissen Umständen eintretende Verbreiterung einzelner Linien verdeckt. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 80—81. 21/7. [28/6.*] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

W. Luginin und **I. Kablukow**, *Bestimmung der Wärme, die bei der Addition von Brom durch ungesättigte Verbindungen frei wird.* Die experimentellen Ergebnisse und die aus ihnen zu ziehenden Schlüsse sind schon früher mitgeteilt worden. (C. r. d. l'Acad des sciences **116**. 1197; **124**. 1303; C. **93**. II. 9; **97**. II. 171.) Nachzutragen ist die Methode: In ein Wasserkalorimeter von etwa 1300 ccm Inhalt wurde die Reaktionskammer aus Platin gesetzt. Diese wurde mit 80 g Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die ungesättigte Verb. wie das bromierte Prod. gefüllt und eine genau abgewogene, zur vollständigen Bromierung ungenügende Menge Brom eingefüllt. Die übrige Anordnung mit Rührer und in $^1/_{50}°$ geteiltem Thermometer war die bei kalorimetrischen Messungen übliche. (Journal de Chimie Physique **4**. 209—21. 12/7. 1906. [Okt. 1905.] Moskau.) SACKUR.

R. O. Herzog, *Über die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen. III. Mitteilung.* Indem bezüglich der theoretischen Erörterungen des Vfs. auf das Original verwiesen werden mufs, sei nur hervorgehoben, dafs nach Vf. die NERNSTsche Formel bei den Fermentrkk. nur als Interpolationsformel anzusprechen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 365—75. 21/7. [23/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) RONA.

Anorganische Chemie.

Giovanni Pellini, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen.* (Vgl. S. 427.) Die Unterss. über Selenate und Tellurate haben bisher keine Entscheidung über die Frage des Isomorphismus zwischen Selen und Tellur gebracht. Vff. zogen zu ihren Unterss. die zuerst von NORRIS und KINGMAN (Amer. Chem. J. **26**. 318; C. **1901**. II. 1111) erwähnten sauren Rubidiumselenate u. -tellurate heran. Letzteres, $HRbTeO_4 + {}^1/_2 H_2O$, erhält man beim Erwärmen konz. wss. Lsgg. von 2 Mol. Tellursäure mit 1 Mol. $RbCO_3$. Entgegen NORRIS u. KINGMAN zers. es sich bei 120° bereits etwas, während es sein ${}^1/_2$ Mol. W. schon beim Überleiten eines trocknen Luftstromes verliert. Es löst sich in k. W. etwa zu 4% bei gewöhnlicher Temperatur, mehr l. in w. W. — Das entsprechende *Selenat*, $HRbSeO_4$. B. aus $RbCO_3$ durch Selensäure. Zerfliefsliche, dicke Kristalle, die bei 120° keinen Gewichtsverlust erleiden. 100 Tle. W. lösen bei 17,5° 140 g. — Nach NORRIS und Mitarbeitern besteht zwischen $HRbSeO_4$ u. $HRbTeO_4$ kein Isomorphismus, doch haben diese nur zwei diesbezügliche Verss. angestellt, die eigentlich nicht zu den von ihnen gezogenen Folgerungen führen. Vf. hat daher die Unters. wieder aufgenommen und erhielt aus Lsgg. mit überschüssigem Selenat Mischkristalle $RbHTeO_4 + RbHSeO_4$ mit 42—53% Selenat. Insoweit als die Zus. der Mischkristalle verhältnismäfsig beschränkt ist, u. Mischkristalle vom Typus des Tellurats noch nicht erhalten wurden, kann der Isomorphismus zwischen den Selenaten und Telluraten noch nicht als erwiesen gelten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 711—14. 17/6. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

W. B. Huff, *Die elektrostatische Ablenkung der α-Strahlen des Radiotellurs.* Eine mit *Radiotellur* von STHAMER bedeckte Cu-Platte diente als Strahlenquelle. Die α-Strahlen fielen durch einen Schlitz hindurch auf einen ZnS-Schirm, an dessen Rückseite die photographische Platte angebracht war; das ganze System war so gut als möglich evakuiert. Die photographische Wrkg. der Scintillation ist sehr gering u. erst nach einer Exposition von 40—50 Stdn. merkbar. Daher ist die Methode nicht sehr exakt. Schliefslich gelang es doch, die elektrostatische Ablenkung zu messen, und es wurde aus ihr für $\frac{m v^2}{e}$ (in der bekannten Bezeichnungsweise) der Wert $4{,}64 \cdot 10^{14}$ erhalten. MACKENZIE hatte für $\frac{m v}{e}$ $3{,}30 \cdot 10^5$ gefunden (Philos. Mag. [6] **10**. 538; C. **1905**. II. 1662). Mithin ist für Radiotellur $v = 1{,}41 \cdot 10^9$ und $\frac{e}{m} = 4{,}3 \cdot 10^3$ elektromagnetische Einheiten. Dieser Wert ist bedeutend geringer als der für Radium angenommene. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 77—79. 21/7. [28/6.*] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis u. **Plumer Wheeler**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Jod.* Im Hinblick auf eine mögliche Übergangsstufe zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung wird die Leitfähigkeit von fl. Jod u. von Lsgg. von KJ in fl. J bei 140 und 160° untersucht. Als Leitfähigkeitsgefäfs dient ein U-Rohr aus Glas oder bei einigen Verss. aus Quarz, in das die Elektroden aus Platiniridium mit 15% Ir (reines Pt würde rasch ganz weggelöst) vor jeder Messung eingetaucht werden. KJ löst sich leicht in fl. J u. leitet den Strom sehr gut. Die spezifischen Leitfähigkeiten L für verschiedene Konzentrationen C an KJ und der Faktor $M = L/C$, der für verd. Lsgg. der molekularen Leitfähigkeit proportional gesetzt werden kann, sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Der Temperatur-

koeffizient der Leitfähigkeit ist für verd. Lsgg. negativ, für C 0,1 beträgt er $-0{,}46\%$, wird für C 2,8 Null und bei mehr kons. Lsgg. positiv. M wächst mit steigender Verdünnung zuerst bis zu einem Maximum bei $C = 5$, um dann wieder nahezu linear abzufallen. Ähnliches ist schon früher für andere Lösungsmittel von geringer dissociierender Kraft gefunden worden.

Diese Erscheinung stellt eine Abweichung vom Massenwirkungsgesetz dar, in gröfserem Mafse, aber in gleicher Richtung wie die der starken Elektrolyte in wss. Lsgg., vom OSTWALDschen Verdünnungsgesetz. In der BANCROFTschen Gleichung für wss. Lsgg. $k c_1 = c_2^n$ wird n für starke Elektrolyte klein; würde es einen so starken Elektrolyten geben, dafs $n < 1$, so würde für diesen, ebenso wie im vorliegenden Fall der Dissociationsgrad, also auch M mit C zunehmen. — Bezeichnet man eine Substanz, die darin gelöste Stoffe stark dissociiert, andererseits selbst in anderen Lösungsmitteln stark dissociiert wird, als guten „Elektrophil", so ist im Massenwirkungsgesetz $k c_1 = c_2^2$ in einem Elektrophil k konstant, in verschiedenen Medien aber verschieden. Tritt daher bei Lsg. eines besseren oder schlechteren anderen Elektrophils (z. B. eines starken Elektrolyten) in dem ersten Medium bei wachsender Konzentration schliefslich eine Änderung im elektrophilen Charakter des letzteren ein, so bleibt k nicht mehr konstant, sondern ändert sich mit der Konzentration.

Reines Jod hat selbst nach sorgfältigem Sublimieren im Quarzrohr eine spezifische Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-8}$. Bei längerem Stehen im Thermostaten zeigt sich eine bisher unaufgeklärte Abnahme der Leitfähigkeit. Die Verss. werden fortgesetzt. (Z. f. physik. Ch. **56**. 179—92. 17/7. Cambridge, Mass. HARVARD-College.)
BRILL.

F. Bodroux, *Rasche Darstellung von Jodwasserstofflösungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 493—94. 5—20/6. — C. **1906**. I. 732.) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Über die Absorption von Stickstoff durch organische Substanzen unter dem Einflusse radioaktiver Stoffe.* Es wird untersucht, ob unter dem Einflusse von Radiumstrahlen Absorption von N in denselben Fällen eintritt, bei denen dies nach den Unterss. des Vf. unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung der Fall ist. 0,145 g eines Ra-$BaCl_2$-Gemisches, das etwa 0,02 g $RaCl_2$ enthielt, wurde in Ggw. von weifsem Papier in einer verschlossenen, vor Licht geschützten Röhre mehrere Monate lang aufbewahrt. Am Ende dieser Zeit waren 7,6 ccm N u. 6 ccm O aus dem Rohre verschwunden, und das Papier war, besonders in der Nähe des Ra, gebräunt. Da weder Stickoxyde, noch Ammoniak nachgewiesen werden konnten, so mufste eine Rk. der organischen Substanz eingetreten sein. Gleichzeitig hatte sich das Glas schwarz gefärbt; diese Färbung verschwand beim Erhitzen auf Rötglut; sie rührte vom *Mangan*gehalt des Glases her. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 149—52. [16/7.*].) SACKUR.

Edgar Philip Perman u. **John Hughes Davies**, *Einige physikalische Konstanten des Ammoniaks: eine Untersuchung über den Einfluſs von Temperatur- und Druckänderung auf ein leicht kondensierbares Gas.* Zunächst wurden die DD. von *Ammoniak* bei Temperaturen zwischen -20 u. $+100°$ bestimmt. Eine Glaskugel von bekanntem Volumen wurde mit trockenem NH_3 bei bestimmter Temperatur gefüllt und dann der Gasinhalt durch Absorptionsröhren mit kons. H_2SO_4 hindurch gesaugt. Hierbei trat vollständige Absorption ein, und die Menge NH_3, die in der Kugel vorhanden war, konnte durch Wägung gefunden werden. Es wurden folgende Werte erhalten (bei 760 mm):

T	Vol. von 1 g NH_3
—20°	1,195 75 Liter
0°	1,297 3 „
50°	1,547 3 „
100°	1,796 4 „

Daraus folgt der Ausdehnungskoeffizient α:

zwischen 0° und —20°	α = 0,003 914
„ 0° „ +50°	α = 0,003 854
„ 0° „ 100°	α = 0,003 847

Der Koeffizient ist gröfser als bei den weniger leicht kondensierbaren Gasen; die Konstanten a und b der VAN DER WAALSschen Gleichung lassen sich jedoch nicht genügend genau ausrechnen. Bei 380 mm Druck beträgt das Gewicht von 1 l bei 0° 0,3832 g. Demnach ist das Verhältnis: $\frac{(p \cdot v)\ ^1/_2 \text{ Atm.}}{(p \cdot v)\ 1 \text{ Atm.}} = 1{,}0058$. LORD RAYLEIGH hatte (Z. f. physik. Ch. **52**. 705; C. **1905**. II. 1004) 1,007 06 gefunden. Die letztere Zahl ist wohl zuverlässiger. Aus ihr und der von den Vff. gefundenen D. berechnet sich das Atomgewicht des N zu 14,007, also in Übereinstimmung mit den anderen neueren Methoden. Die DD. von Mischungen von NH_3 und Luft bei 0° wurden durch direkte Wägung der Glaskugel festgestellt. Für gleiche Volumina NH_3 und Luft betragen die Abweichungen vom DALTONschen Gesetz etwa 0,1%.

Der Druckkoeffizient des NH_3 bei konstantem Volumen gehorcht nicht der VAN DER WAALSschen Gleichung; zwischen 0 und —20° beträgt er 0,004 003, zwischen 0 und 98° 0,003 802. Für die Kpp. des fl. NH_3 wurden folgende Werte erhalten:

p	Kp.	p	Kp.
293 mm	—50°	1098 mm	—25°
421 „	—45°	1393 „	—20°
557 „	—40°	1726 „	—15°
712 „	—35°	2146 „	—10°
867 „	—30°	2617 „	—5°

Bei 760° beträgt der Kp. daher —33,5°. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 28—42. 21/7. [17/5.*] University Coll. Cardiff.) SACKUR.

Charles Moureu u. **Robert Biquard**, *Die Gegenwart von Neon in den Gasen einiger Thermalquellen.* MOUREU hat die Ggw. von Argon und Helium in 43 verschiedenen Thermalquellen nachgewiesen (S. 156). In Fortsetzung dieser Unters. konnte in 22 Quellen auch die Anwesenheit von *Neon* festgestellt werden. Sein Spektrum konnte allerdings nicht gesehen werden, weil es durch das des Argons verdeckt wird, doch glückte der Nachweis nach der Methode von DEWAR, unter Benutzung der verschiedenen Absorptionsfähigkeit der Holzkohle für die Edelgase bei tiefen Temperaturen. Schon bei —100° werden alle Gase, mit Ausnahme von Helium und Neon, von der Kohle vollständig absorbiert, bequemer und sicherer ist es jedoch, bei der Temperatur der fl. Luft zu arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 180—82. [16/7.*].) SACKUR.

J. Hoffmann, *Gewinnung des Borsulfids aus Ferrobor.* Viel billiger als nach der WÖHLER-DEVILLEschen Methode aus amorphem Bor kann man Borsulfid aus dem von den Thermitwerken hergestellten Ferrobor herstellen, indem man letzteres in einer langen Verbrennungsröhre auf 300—400° erhitzt u. vollkommen trockenen

H_2S darüber leitet. An den kälteren Teilen des Rohres sublimiert dann Borsulfid zum Teil in feinen, weifslich glänzenden Kristallen, zum Teil in amorpher Form an. Das knapp hinter der Erhitzungsstelle im Rohr abgeschiedene Borsulfid ist meist mit Schwefel verunreinigt, kann aber durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff leicht gereinigt werden. Die am Ende der Röhre mit dem Gas entweichenden geringen Mengen Borsulfid können in mit Eis gekühlten U-Röhren zurückgehalten werden. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1362—63. 3/8. [6/6.].) BRILL.

G. Bruni u. **M. Padoa**, *Über die Bedingungen der Fällung und Lösung von Metallsulfiden.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 476—80. — C. **1906**. I. 215.) ROTH-Cöthen.

Ed. Mallet u. **Ph. A. Guye**, *Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride. 3. Diaphragmen aus Eisenoxyd nach dem System von Combes u. Bigot.* (cf. Journal de Chimie Physique **1**. 121; **2**. 79; C. **1903**. II. 861; **1904**. II. 292.) Die gröfste Schwierigkeit bei der elektrolytischen Darst. von Cl u. Alkali aus Alkalichlorid besteht in der Beschaffung eines geeigneten Diaphragmas. COMBES u. BIGOT empfehlen zu diesem Zwecke Eisenoxyd, das auf eine gewisse hohe Temperatur erhitzt worden ist. Die Vff. elektrolysieren mit solchen Diaphragmen NaCl-Lsgg. und ziehen aus ihren Verss. folgende Schlufsfolgerungen: Das Material ist sehr geeignet, denn es wird nicht von Alkali oder Chlor angegriffen, wenigstens unter den Umständen, unter denen es zur Elektrolyse verwendet wird. Man kann daher auch konz. Lsgg. verwenden und die Ausbeute, die man mit dem „Glockenverf." erzielt, erreichen. Aufserdem sind die Anschaffungskosten geringer als bei diesem. Im Fabrikbetrieb würde sich eine Tonne kaustischer Soda von 90% NaOH um 2,90 Fr. billiger stellen als jetzt. (Journal de Chimie Physique **4**. 222—31. 12/7. 1906. [Dezember 1905.] Lab. de la Soc. anonyme d'études électrochimiques. Genf.) SACKUR.

J. H. Van't Hoff und **H. Barschall**, *Das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat.* Anschliefsend an frühere Arbeiten über dieses Thema (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 359; C. **1903**. I. 1063) zeigen die Vff., dafs der sog. *Glaserit*, der nach GOSSNER (Z. f. Kristall. **39**. 155; C. **1904**. I. 1288) ein Doppelsalz von der konstanten Zus. $K_3Na(SO_4)_2$ vorstellen soll, keine konstante Zus. hat, sondern nur dem Maximum an K_2SO_4 in der isomorphen Mischungsreihe entspricht. Das geht daraus hervor, dafs sowohl bei den von den Vff. als bei von GROTH u. von GOSSNER hergestellten einheitlich kristallisierten Präparaten gröfsere Differenzen in der Zus. gefunden wurden; das K wurde als $KClO_3$ und nach der Platinmethode bestimmt, u. statt 78,6% K wurden 72,5, 74,8, 79,8% K in drei verschiedenen Präparaten gefunden. (Z. f. physik. Ch. **56**. 212—14. 17/7.) BRILL.

Max Trautz und **Arnold Anschütz**, *Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalogenaten. I. Bariumhalogenate.* Von den gesättigten Lsgg. wurden Proben abgehoben, gewogen und der Gehalt an Salz durch Fällung u. Wägung als $BaSO_4$ bestimmt. Für die gesättigten Lsgg. wurden die Kpp. im BECKMANNschen App. bestimmt. Die eutektischen Punkte wurden durch Ausfrierenlassen der bei 0° gesättigten Lsgg. bestimmt. Die Löslichkeiten sind in Gewichtsteilen wasserfreien Salzes pro 100 Gewichtsteile gesättigter Lsg. angegeben. Von den Bestst, die von 10 zu 10° vorgenommen wurden, mag hier folgender Auszug genügen: *Bariumchlorat*: Eutektischer Punkt — 2,749° 15,28%; 20° 25,26%; 99,1° 51,17%; Kp_{740}. 104,6° 52,67%. — *Bariumbromat*: Eutektischer Punkt bei 0,034° 0,280%; 20° 0,652%; Kp_{140}. 99,65° 5,39%. — *Bariumjodat*: Eutektischer Punkt 0,046° 0,008%; 20° 0,022%; 90° 0,141%; Kp_{735}. 99,2° 0,197%. — Sorgfältige Analysen der Bodenkörper beweisen,

daſs in allen Fällen nur Monohydrate vorliegen, wie auch die Löslichkeitskurven zeigen. (Z. f. physik. Ch. **56**. 236—42. 17/7. [7/4.] Freiburg. Phil. Abt. des chem. Lab.) BRILL.

A. Guntz u. G. Roederer, *Über die Amalgame des Strontiums.* Die Darst. von Strontiumamalgam erfolgte nach dem Verf. von FÉRÉE (Thèse, Nancy, 1899) durch Elektrolyse einer konz. $SrCl_2$-Lsg. unter Verwendung einer Hg-Kathode und einer durch W. gekühlten Pt-Anode mittels eines Stromes von 20 Volt und einer D. von 1—1,5 Amp. pro qcm Kathodenoberfläche. Für die einzelne Elektrolyse wurden jeweils 2—3 kg Hg verwendet und die Temperatur des Elektrolyten auf 20—30° gehalten. Durch Eintragen von kristallisiertem $SrCl_2$ in kleinen Mengen blieb der Elektrolyt stets gesättigt. Sobald das Amalgam nahezu fest geworden war, wurde die $SrCl_2$-Lsg. rasch abgegossen, das Prod. mit W. gewaschen, mittels Fliefspapier u. weiterhin durch Erhitzen auf 150° getrocknet u. im Vakuum über H_2SO_4 bei Seite gestellt. Nach 1—2 Tagen schied sich die M. in 2 Teile, in ein fl. und ein kristallinisches Amalgam. Letzteres besafs die Zus. $SrHg_{11}$ und bildete rhombische Dodekaeder, welche bereits von GUNTZ u. FÉRÉE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 390) beschrieben worden sind. Es gelang den Vff. bei der Darst. von 30 kg dieses letzteren Amalgams nicht, das von KERP (Z. f. anorg. Ch. **25**. 1; C. **1900**. II. 710) beschriebene, im triklinen System kristallisierende Amalgam $SrHg_{12}$ aufzufinden.

Das Amalgam $SrHg_{11}$ verändert sich rasch an der Luft und wird durch W. leicht zers. — Verss., durch Centrifugieren eines 2,5%ig. Amalgams oder durch Einw. eines starken hydraulischen Druckes (5000 kg pro qcm) auf dasselbe, ein strontiumreicheres Amalgam, als $SrHg_{11}$ zu erhalten, verliefen negativ. Dagegen gelang es, das Amalgam $SrHg_{11}$ zu konzentrieren, wenn man es in Glaskolben im Vakuum auf 150° erhitzte, jedoch entstand hierbei ein poröses, äufserst leicht veränderliches Amalgam mit ca. 15% Sr. Durch 3 tägiges Erhitzen des Amalgams $SrHg_{11}$ im Vakuum auf 135° erhielten Vff. ein poröses Prod. von der Zus. Sr_2Hg_5. Kompakte, weniger leicht zers. Amalgame von 5—20% Sr-Gehalt liefsen sich gewinnen, wenn man das Amalgam $SrHg_{11}$ in einer gufseisernen Retorte zunächst in einer H-Atmosphäre ganz allmählich auf ca. 400° und darauf unter langsam auf 500—550 mm vermindertem Druck erhitzte. Die Amalgame von 6—10% Sr sind metallische, an der Luft wenig veränderliche MM. von feinem Korn, brüchig und ziemlich hart, so dafs sie nur mit Hilfe eines Meifsels aus der Retorte entfernt werden können. Die Amalgame mit mehr als 20% Sr werden porös. Bei einem derartigen Vers. gelang es den Vff., ein in silberweifsen, hexagonalen Tafeln kristallisierendes Amalgam von einer Härte zwischen 2 und 3 und der Zus. $SrHg_8$ zu erhalten.

Zur Darst. von Strontiumamalgamen über 20% Sr erhitzt man 8%ig. Amalgam in einem eisernen Schiffchen in einer Porzellanröhre in der gleichen Weise, wie dies bei der Darst. des Ba beschrieben worden ist, im Vakuum sehr langsam (innerhalb 3—4 Stunden) auf Dunkelrotglut, schm. das Prod. darauf u. läfst es im Vakuum erkalten. Auf diese Weise erhält man kompakte Prodd. mit einem Sr-Gehalt bis zu 52%, die meistens infolge der Ggw. einer Spur von Nitrid goldgelb gefärbt sind. Diese aufserordentlich leicht zers. Amalgame zeigen bereits eine Reihe von Eigenschaften des reinen Sr; sie geben z. B. mit fl. NH_3 Strontiumammonium $Sr(NH_3)_6$. Werden diese hochprozentigen Amalgame über ihren F. hinaus im Vakuum weiter erhitzt, so verdampfen sie vollständig. Enthält das hochprozentige Amalgam jedoch Strontiumhydrür, so hinterbleibt beim weiteren Erhitzen eine gewisse Menge metallischen Strontiums. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 494—503. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Guntz u. **G. Roederer**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des metallischen Strontiums.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. det sciences s. C. **1902**. I. 247. 1151; **1906**. I. 994.) Nachzutragen ist folgendes. Darst. des Strontiumhydrürs: In ein eisernes Schiffchen, welches ca. 200 g Amalgam faßt, bringt man 8%ig. Strontiumamalgam u. führt das Schiffchen in eine geneigt liegende Porzellanröhre von 40 mm äußerem Durchmesser ein, welche im Inneren an der Stelle, wo sie erhitzt wird, durch ein Nickelblech gegen die Wrkg. der Sr-Dämpfe geschützt ist. Um ein Springen der Röhre durch die in den kälteren Teilen derselben kondensierten Hg-Tröpfchen zu verhüten, bringt man in dem oberen Teile der Röhre eine 4—5 cm lange Nickeldrahtspirale an, welche durch den oberen Rand des Schiffchens gestützt wird. Man evakuiert nunmehr die Röhre, erhitzt das Amalgam allmählich innerhalb 4 Stdn. auf 700°, läßt dann langsam trocknen H in den App. eintreten, erhitzt langsam weiter bis 1000° u. steigert nach beendigter Absorption die Temperatur rasch bis zum F. des *Hydrürs*. Man erhält so ein kompaktes, schwach grauweiß gefärbtes, völlig Hg-freies Prod.

Darst. des metallischen Sr: Man bringt das Strontiumhydrür in Mengen von ca. 10 g in eine auf der einen Seite geschlossene eiserne Röhre von 25 mm Durchmesser u. 10 cm Länge, welche in eine geneigt liegende Porzellanröhre von 40 mm Durchmesser u. 58 cm Länge eingeführt wird. Die Porzellanröhre ist innen mit einer Rolle aus Nickelblech ausgekleidet. Durch den Stopfen, welcher die obere Öffnung des Porzellanrohres verschließt, geht eine eiserne Röhre von 35 cm Länge u. 8 mm Durchmesser derart, daß ihr geschlossenes Ende etwa $^1/_2$ cm weit in die das Hydrür enthaltende Röhre hineinragt. Diese kleine eiserne Röhre wird innen durch einen Strom k. W. während der ganzen Dauer der Operation gekühlt. Man evakuiert den App., erhitzt ihn anfangs rasch auf ca. 600°, später langsam weiter bis auf 1100°, welche Temperatur etwa $^1/_2$ Stde. beibehalten wird, und entfernt den freiwerdenden H ständig durch die Luftpumpe. Das so erhaltene, an der Luft sich rasch verändernde Metall enthält 98,6—99% Sr; die Verunreinungen bestehen aus Nitrid, etwas Oxyd und Spuren von Carbid. Durch nochmalige Dest. im Vakuum erhält man ein noch reineres Metall mit 99,43% Sr.

Eigenschaften des metallischen Sr: In fein pulverisiertem Zustande entzündet sich das metallische Sr an der Luft von selbst und verbrennt zu einem Gemisch von Oxyd und Nitrid. Das Gleiche ist der Fall, wenn man ein Stückchen Metall mit einem harten Körper reibt. Das Sr besitzt etwa die Härte des Pb. In geschmolzenem Zustande haftet das Sr dem Fe fest an u. bildet mit dem Ni eine Legierung, welche durch Wasser nur langsam zers. wird. Bei 950° stößt das geschmolzene Metall Dämpfe in reichlicher Menge aus. Rauchende HNO_3 greift das Metall kaum an; auf tropfenweisen Zusatz von W. erfolgt stürmische Rk. und fast augenblicklich Lsg. Mit rauch. H_2SO_4 reagiert das Sr nur langsam, mit Schwefelsäuremonohydrat sehr lebhaft unter B. von S, H_2S und SO_2; nach einer gewissen Zeit läßt die Rk. nach, da sich das Sr mit einer Schicht von $SrSO_4$ überzieht. Eg. u. HCl greifen das Sr lebhaft an unter Entw. von H. In einem O-Strom entzündet sich das Metall unterhalb Dunkelrotglut u. verbrennt mit blendender, roter Flamme, wobei ein Teil des gebildeten SrO schm. In Stickstoffdioxyd fängt das Sr unterhalb Dunkelrotglut Feuer; das Reaktionsprod. enthält nur Spuren von Nitrid. In HCl-Gas gerät das Metall bei ca. 500° ins Glühen. Gegen Chlor ist Sr in der Kälte beständig, reagiert aber mit demselben bei 300° unter Funkenbildung. Mit Bromdampf tritt Rk. bei 400°, mit Joddampf unterhalb Rotglut ein. H_2S greift das Sr bei Rotglut an unter B. eines grauen, mit HCl H_2S entw. Pulvers. In CO-Gas verändert sich das Sr bei Rotglut nur langsam unter teilweisem Übergang in Carbid u. Oxyd. Längere Einw. von CO_2 bei heller Rotglut bewirkt B. von Kohlenstoff, etwas Carbid und Oxyd. S bildet bei Rotglut Sulfid. Beim Erhitzen im Phosphor-

dampf entsteht ein schwarzbraunes Prod., welches mit W. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt. Arsendampf greift das Sr bei 450° an. Zinn vereinigt sich mit dem Sr bei Rotglut unter Feuererscheinung. Bei Kirschrotglut bildet Kohlenstoff mit Sr eine Verb. von grauer Farbe, die mit W. Acetylen entwickelt. Beim Erhitzen in einer Acetylenatmosphäre auf 600° übersieht sich das Sr mit einer Schutzschicht von Kohlenstoff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 503—13. 5—20/6.)
DÜSTERBEHN.

H. v. Jüptner, *Einige Fragen aus der Chemie des Eisens.* Vf. stellt in einem zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft die bisher mit Hilfe der physikalischen Chemie auf diesem Gebiete erzielten Ergebnisse zusammen. Er bespricht zuerst Zustandsänderungen in Lsgg. im allgemeinen, sodann die Zustandsänderungen des reinen Eisens, bei dem man mindestens vier verschiedene Modifikationen, das fl. Eisen, γ-, β- u. α-Eisen unterscheiden muſs. Sehr eingehend werden die verschiedenen Eisen-Kohlenstofflegierungen, die Eisencarbide, ihre Unterschiede und Stabilitätsgebiete besprochen. Ferner werden die Eisen-Silicium-, Eisen-Phosphor, Eisen-Kohlenstoff-Phosphor-Gleichgewichte u. schlieſslich die nicht umkehrbaren Zustandsänderungen bei den Eisen-Nickel-Legierungen beschrieben. Einzelheiten dieses Vortrages, der durch zahlreiche Diagramme erläutert ist, müssen im Original nachgelesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2376—2402. 21/7. [19/5.*].)
BRILL.

Ch. Fabry u. **H. Buisson**, *Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Herstellung eines Systems spektroskopischer Normalen.* Die bisher benutzten Messungen von ROWLAND sind nicht frei von systematischen Fehlern. Die Vff. haben daher eine Neubest. der Wellenlängen eines Eisenbogenspektrums vorgenommen. Jeder Lichtstrahl wurde direkt mit ein und derselben Normalwellenlänge, nämlich der grünen Linie des Hg-Lichtes einer COOPER-HEWITTschen Lampe photographisch verglichen. Die Methode war dieselbe, die PEROT u. FABRY früher benutzt hatten (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 406). Die beigegebene Tabelle enthält Wellenlängen zwischen 360 und 650 $\mu\mu$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 165 bis 167. [16/7.*].)
SACKUR.

G. Malfitano, *Über das elektrische Leitvermögen von kolloidalem Ferrichlorid.* Der Vf. und DUCLAUX haben scheinbar entgegengesetzte Resultate erhalten (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1245. 1486; C. **1905**. II. 20. 195). Der Vf. zeigt, daſs der Widerspruch nur ein scheinbarer ist, und daſs die verschiedenen Resultate sich durch die abweichende Arbeitsweise erklären lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 172—74. [16/7.*].)
SACKUR.

M. Levin, *Über den Ursprung der β-Aktivität des Thoriums und Aktiniums.* Es ist bekannt, daſs von allen Zerfallsprodd. des Radiums nur das Ra C β-Strahlen von groſsem Durchdringungsvermögen aussendet. Die entsprechende Frage soll für Th u. Ac entschieden werden. Zu diesem Zweck wird zunächst Th X, dargestellt aus *Radiothorium*, durch starkes, andauerndes Glühen von der Emanation u. deren Zerfallsprodd. befreit. Nach raschem Abkühlen besaſs es eine beträchtliche α-Aktivität (ca. 60% des Maximums), jedoch nur eine sehr geringe β-Aktivität. In dem Maſse, wie sich die Emanation und die induzierte Aktivität neu bildete, nahmen die α- und β-Aktivitäten zu. Das Maximum der α-Aktivität wird etwas früher erreicht als das der β-Aktivität. Auch Thorium, welches durch mehrfaches Fällen mit NH_3 von Th X und nachheriges Glühen von allen seinen Zerfallsprodd. befreit wird, sendet keine gröſseren Mengen β-Strahlen aus. Da Th A sich strahlenlos umwandelt, so ist die ganze β-Aktivität des Thoriums auf Rechnung des Th B, bez.

Th C zu setzen (cf. S. 213). Th X, das aus Radiothorium erhalten wird, verliert die Hälfte seiner Aktivität in 2,65 Tagen.

Eine entsprechende Unters. mit *Aktinium* führte zu dem analogen Ergebnis, daſs wiederum nur das letzte Zerfallsprod. — Aktinium B — β-Strahlen aussendet. Diese Verss. zeigen wiederum die weitgehende Analogie im Zerfalle des Thoriums und Aktiniums. (Physikalische Ztschr. **7**. 513—18. 1/8. [15/5.] Mc Donald Physics Building, Mc Gill Univ. Montreal.) Sackur.

B. Sabat, *Über den Einfluſs der Radiumstrahlen auf das Leitvermögen der Elektrolyte.* Kohlrausch hat beobachtet, daſs das Leitvermögen von reinem W. durch Bestrahlung mit Ra-Strahlen vermehrt wird; er erklärt diese Zunahme jedoch nicht durch eine Vermehrung des Dissociationsgrades, sondern durch eine beschleunigte Auflösung des Glases. Um einen etwaigen Einfluſs auf das Leitvermögen von Elektrolyten festzustellen, wurden 0,2 g reines $RaBr_2$, das dem Vf. von Curie überlassen wurde, in einem dünnen Glasröhrchen in das Innere eines Widerstandsgefäſses gebracht und die Veränderung des Leitvermögens der Lsgg. von NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, K_2CO_3, HCl und NaOH untersucht. Es ergab sich stets ein geringes Ansteigen der Leitfähigkeit nach dem Einbringen des Ra. Dieses wird jedoch ausreichend durch die Temperaturerhöhung (0,3—0,4°) erklärt, welche die Lsg. unter der Einw. des Ra aufweist, u. kann aus den bekannten Temperaturkoeffizienten der Lsg. berechnet werden. Eine merkliche Vermehrung des Dissociationsgrades unter der Einw. der β- und γ-Strahlen des Ra findet daher nicht statt. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 62—79. [Jan.] Phys. Inst. d. Univ. Paris [Curie].) Sackur.

E. Rutherford u. **B. B. Boltwood**, *Das relative Verhältnis von Radium und Uran in radioaktiven Mineralien.* In einer früheren Mitteilung war angegeben worden, daſs das Verhältnis Ra : U in den radioaktiven Mineralien $7{,}4 \cdot 10^{-7}$ ist (Am. J. Science, Silliman [4] **20**. 55; C. **1905**. II. 536). Zum Vergleich war eine Lsg. von reinem $RaBr_2$ benutzt worden, welche eine bekannte Menge dieses Salzes enthalten sollte. Nach Messungen von Eve (cf. folgendes Ref.) muſste jedoch daran gezweifelt werden, ob dieser Gehalt richtig bekannt sei. Es wurde daher nach dem Verf. von Eve eine neue Standardlsg. hergestellt, die $1{,}57 \cdot 10^{-5}$ mg $RaBr_2$ enthielt. Mit dieser wurde eine Pechblende von Nordcarolina (von 68,2% U) verglichen, und es ergab sich für das Verhältnis Ra : U der Wert $3{,}8 \cdot 10^{-7}$. Demnach würde eine Tonne Pechblende mit 60% U etwa 0,2 g Ra oder 0,35 g $RaBr_2$ enthalten. Dies ist auch die Menge, die praktisch aus der Pechblende herausgearbeitet werden kann. (Am. J. Science, Silliman [4] **22**. 1—3. Juli. [April.].) Sackur.

A. S. Eve, *Die Bestimmung des Radiums in Mineralien durch die γ-Strahlung.* Gewöhnlich bestimmt man den Ra-Gehalt eines Minerals durch die Messung von dessen Emanationsfähigkeit. Bequemer ist es jedoch, die γ-Strahlung als Maſs für den Ra-Gehalt zu benutzen. Wie Vf. gezeigt hat (Philos. Mag. [6] **11**. 586; C. **1906**. I. 1527), haben die γ-Strahlen des Uraniums u. Aktiniums ein bedeutend schwächeres Durchdringungsvermögen als die des Ra u. Th. Werden daher die ersteren absorbiert, so erhält man in den durchdringenden Strahlen eine Energiequelle, die dem Gehalt an Ra oder Th im Mineral proportional ist. Man braucht dann die aktive Substanz nicht zu pulvern oder aufzulösen; es genügt, sie durch einen 1 cm dicken Pb-Schirm vom Elektroskop zu trennen. Allerdings ist das Verf. nur anwendbar für Mineralien, die entweder Ra oder Th und nicht beides zugleich enthalten. Da, wie besondere Verss. zeigten, Ra E keine oder nur leicht absorbierbare γ-Strahlen aussendet, so ist die gesamte γ-Strahlung der Pechblende auf Rechnung des Ra C

zu setzen. Nach dieser Methode ergab sich jedoch für Pechblende ein anderes Verhältnis von Ra zu U, als es RUTHERFORD u. BOLTWOOD früher gefunden hatten (cf. vorsteh. Ref.). Als Ursache wurde festgestellt, daſs sich an den Glaswänden der früheren Standardlsg. Radiumbromid festgesetzt hatte. Eine neue Vergleichslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 0,27 mg $RaBr_2$; das Gewicht dieser kleinen Menge wurde festgestellt durch Vergleich der Aktivität mit einer abgewogenen Menge von 3,69 mg unter verschiedenen Bedingungen. Jetzt ergab sich vorzügliche Übereinstimmung zwischen der Emanationsmethode u. der neuen, die auf der Messung der γ-Strahlen beruht. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 4—7. Juli. [April.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

K. Friedrich u. A. Leroux, *Silber und Schwefelsilber*. Das Schmelzdiagramm einer Legierung von Ag u. Ag_2S, mit einem Gehalte von 0—97% Ag_2S, besteht aus drei Geraden und einem kurzen Kurvenstück, welches beim Erstarrungspunkt des reinen Ag beginnt u. die oberste, bei 906° verlaufende Gerade bei einer Konzentration von 11—15% Ag_2S trifft. Diese Gerade beginnt dicht hinter der Ordinatenachse, um nach den Haltepunktsbestst. ihr Ende bei 90% Ag_2S zu finden. Die nächstfolgende Gerade, welche bei 806° auftritt, beginnt bei der Konzentration des eutektischen Punktes. Sie entspricht der Erstarrung von reinem oder wenigstens nahezu reinem Ag_2S. Die dritte Gerade bei 175° zeigt eine Umwandlung des Ag_2S in festem Zustande an. Das Erstarrungsbild läſst erkennen, daſs Ag u. Ag_2S im fl. Zustande von der dem eutektischen Punkte entsprechenden Konzentration ab nicht weiter mischbar sind, sondern sich schichtenweise überlagern. Diese Annahme aus dem Diagrammbilde steht mit dem tatsächlichen Befunde im Einklang. Die Zus. der unteren Ag-reicheren Schicht ist bestimmt durch die Lage des eutektischen Punktes. Die Zerlegbarkeit des Ag_2S verursachte, daſs die Unterss. über die Frage, ob von seiten des Ag_2S im fl. Zustande eine wirkliche Auflösung des Ag stattfindet, bei einer Konzentration von 97% Ag_2S abgebrochen werden muſsten. Punkte, welche auf eine Verb. der obersten Geraden mit der bei 806° verlaufenden hindeuten, konnten nicht aufgefunden werden. Die beobachtete Erstarrungspunktserniedrigung des Ag auf Zusatz von Ag_2S stimmt mit der nach der Formel von RAOULT u. VANT' HOFF berechneten gut überein.

Für die B. von *Haarsilber* aus festem Ag_2S ist nicht die Ggw. von Wasserdampf, vielmehr das Vorhandensein von metallischem Ag die erste Bedingung. Unter dem Einfluſs des Bogen- wie auch Sonnenlichtes wird Ag_2S zerlegt. Diese Erscheinung zeigt Selen- u. Tellursilber nicht. Die Zers. tritt um so rascher und stärker auf, je konzentrierter das Licht ist. Das weiſse Ag in der Ag-Ag_2S-Legierung bekommt hierbei Anlauffarben. Das überaus prächtige Farbenspiel ist wohl auf die B. dünner Häutchen von Ag_2S auf dem Ag zurückzuführen. Die charakteristische Farbenrk. läſst mit leichter Mühe und unzweifelhafter Sicherheit schon bei schwacher Vergröſserung noch einen S-Gehalt von 0,01% nachweisen. (Metallurgie **3**. 361—71. Freiberg (Sa.). Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakad.) BLOCH.

A. Manuelli, *Einwirkung von Schwefel auf die Lösungen von Metallsalzen*. Vorläufige Mitteilung. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs die Lsgg. der betreffenden Metallsalze im Rohr mit S eingeschlossen und nach Vertreibung der Luft mit Kohlensäure auf 150—180° erhitzt wurden. Dabei gab eine mit HCl angesäuerte Lsg. von *Cuprichlorid* ein Cuprosalz. Ebenso wurde eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ zu Cr_2O_3 reduziert. In beiden Fällen entstand gleichzeitig H_2SO_4 in groſsen Mengen. Vf. stellt weitere Mitteilungen in Aussicht, trotz der inzwischen erschienenen Arbeit von BRÜCKNER (S. 10), da dieser unter anderen Bedingungen

gearbeitet hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 703. 17/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Levin, *Über die Absorption der α-Strahlen des Poloniums.* Ebenso wie bei den Verss. von HAHN (S. 213) wurde der maximale Wirkungsbereich der α-Strahlen nach 2 Methoden bestimmt, nach der elektrischen und der Scintillationsmethode. Bei letzterer wurde die Dicke der Luftschicht gemessen, durch welche hindurch die α-Strahlen eines mit *Polonium* bedeckten Bi-Stabes den Zinksulfidschirm zum Leuchten bringen. Es ergab sich 3,78 cm; je ein Aluminiumblock von 0,0003 cm Dicke verminderte diesen Abstand um 0,49 cm. Die elektrische Methode ergab 3,86 cm. Es zeigte sich, daſs Polonium eine homogene Strahlenquelle für α-Strahlen ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **23**. 8—12. Juli. [20/5.] MACDONALD Physics Building, MACGILL Univ. Montreal.) SACKUR.

Binet du Jassonneix, *Über die Reduktion des Molybdändioxyds durch Bor und über die Verbindung von Bor mit Molybdän.* Das im elektrischen Ofen geschmolzene Mo greift die Kohletiegel stark an, und die in Ggw. von Kohlenstoff erhaltenen Schmelzen können infolge der Ggw. von Molybdäncarbiden ein kristallinisches Aussehen annehmen. Schmilzt man ein Gemisch von Molybdändioxyd mit der theoretischen Menge Bor im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel zusammen, so erhält man reines, hämmer- und feilbares Molybdän. Mit einem Überschuſs an Bor beginnt die M. schwerer schmelzbar zu werden, bis schlieſslich der Tiegel durch die gebildete Borsäure angegriffen wird und nach und nach schm.

Ein Gemisch von Mo mit 15—20% Bor schm. bei Anwendung eines Stromes von 400 Amp. und 100 Volt innerhalb 2—3 Minuten in einem Magnesiatiegel. Bei höherem Borgehalt ist die Stromintensität auf 500—600 Amp. zu steigern und das Erhitzen 3—4 Minuten fortzusetzen. Bei dieser hohen Temperatur enthält die Atmosphäre des Ofens viel CO und CO_2, welche auf das Bor unter B. von Kohlenstoffborid einwirken. Das Aussehen und die Eigenschaften der Schmelzen wechseln mit deren Borgehalt. Reines Mo besitzt die D. 9,01 und ritzt Glas nicht. Schmelzen mit einem Borgehalt bis 20% sind weiſs, brüchig und ritzen z. T. Quarz; ihre D. geht bis auf ca. 6 herab. Schmelzen mit noch höherem Borgehalt verlieren ihr metallisches Aussehen und bekommen eine bläulichgraue Farbe; ihre D. ermäſsigt sich weiter, ihre Härte steigt so weit, daſs sie z. T. Topas, aber nicht Rubin ritzen. Es lassen sich Schmelzen bis zu 45,6% Bor auf diese Weise darstellen, deren D. auf 3,3 sinkt.

Alle diese Schmelzen sind homogen, feinkörnig und manchmal von muscheligem Bruch; keine der Schmelzen enthält Kristalle oder Graphit; gebundener Kohlenstoff findet sich nicht anders, als in Form von Kohlenstoffborid. Fluor greift sie in der Kälte ohne Glüherscheinungen an, Chlor reagiert unterhalb Dunkelrotglut, beide unter Zurücklassung von um so mehr Kohlenstoffborid, je höher die M. im elektrischen Ofen erhitzt worden war. In fein pulverisiertem Zustande oxydieren sich die Schmelzen beim Erhitzen an der Luft und verbrennen im O-Strom. HF, HCl und Alkalilaugen sind ohne Einfluſs auf diese borhaltigen Schmelzen, konz. H_2SO_4 löst sie in der Hitze, verd. HNO_3 langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, konz. HNO_3 greift sie in der Kälte lebhaft unter Entw. von roten Dämpfen an, schm. Alkalien und Alkalinitrate oxydieren sie, im letzteren Falle unter Glüherscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 169—72. [16/7.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Francesco Ranfaldi, *Kristallographisches Studium einiger neuer organischer Substanzen. Natriumsalz der 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-dinitrobenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}(COONa)^1[NHC_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^2]^2 + 2^1/_2H_2O$ (vergl. Cuttitta, S. 347). Die Verb. verbrennt beim Erhitzen im Ölbade heftig u. bildet trikline, gelbe Kristalle; a : b : c = 1,52579 : 1 : 0,94494; $\alpha = 76^\circ 11'$; $\beta = 81^\circ 27'$; $\gamma = 93^\circ 29'$; beobachtete Formen {100}, {001}, {010}, {101}, {$\bar{1}$01}, {01$\bar{1}$}, {$\bar{1}\bar{1}$1}. Vf. beobachtete auch einfache Zwillingsbildungen. Das ebenfalls von Cuttitta (l. c.) beschriebene entsprechende *Pyridinsalz* $C_6H_2(NO_2)_2(COOC_5H_5N)[NHC_6H_3(CH_3)NO_2]$ bildet trikline, rote, glänzende Kristalle, F. 200°, a : b : c = 1,35414 : 1 : 1,09430; $\alpha = 87^\circ 16'$; $\beta = 76^\circ 36'$; $\gamma = 92^\circ 14' 6''$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {010}, {$\bar{1}$01}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$10}, {$\bar{1}\bar{1}$1}. — Pt-Salz von *i-Lupanin*, $(C_{15}H_{24}N_2OHCl)_2PtCl_4$, vgl. Soldaini u. Borraccia (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **7**. 12; Arch. der Pharm. **230**. Heft 1). Gelbe, glänzende, monokline Kristalle, bei 185° sich bräunend, bei etwa 197° schm. u. gegen 210° sich zers. a : b : c = 2,6124 : 1 : 1,3428; $\beta = 83^\circ 46' 33''$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {111}, {$\bar{1}$11}, {210}. — *Äthylnaphtalat*, $C_{10}H_6(CO_2C_2H_5)_2$. Diese Verb., über die Errera nähere Mitteilungen machen wird, bildet monokline, gelbliche, glänzende, bezw. weiſse opake Kristalle, F. 58—60°. a : b : c = 1,0555 : 1 : 3,1814; $\beta = 70^\circ 45' 27''$. Beobachtete Formen: {001}, {110}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{1}$13}, {$\bar{1}$14}, {$\bar{1}$01}, {011} und {012}. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 715—24. 17/6. Messina. Mineralog. Univ.-Inst.)
Roth-Cöthen.

Giuseppe Oddo und **Efisio Mameli**, *Über den Trichloräthyläther-1,2,2.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 480—90. — C. **1906**. I. 442.) Roth-Cöthen.

Louis Henry, *Über die sekundären Alkohole des dichotomischen Oktans* $(CH_3)_2CH\cdot(CH_2)_4\cdot CH_3$. Von den 4 sich vom n. Nonan ableitenden, isomeren sekundären Alkoholen sd. der α-Alkohol bei 197—198°, der s. δ-Alkohol bei 193°. Die Verhältnisse ändern sich, sobald die beiden Enden der Kohlenstoffkette nicht gleich sind. Die 4 sich vom dichotomischen Oktan ableitenden, isomeren sekundären Alkohole, welche von **Buelens** und **Muset** aus den entsprechenden Aldehyden und Brommagnesiumverbb. dargestellt worden sind, zeigen einen um so höheren Kp., je weiter sich die CHOH-Gruppe von der Verzweigungsstelle entfernt. Kp. des α-Alkohols 153 bis 154°, des β-Alkohols 160—161°, des γ-Alkohols 165—166°, des δ-Alkohols 171 bis 172°. Der α-Alkohol, $(CH_3)_2CH\cdot CHOH\cdot C_4H_9$, isomerisiert sich auf dem Wege über seine Haloidester in das isomere *Dimethylpentylcarbinol*, $(CH_3)_2COH\cdot C_5H_{11}$, Kp. 162°. Das Verhältnis der Flüchtigkeit der sekundären Alkohole $(CH_3)_2CH\cdot CHOH\cdot C_nH_{2n+1}$ zu den isomeren tertiären Alkoholen $(CH_3)_2COH\cdot CH_2\cdot C_nH_{2n+1}$ ändert sich in dem Maſse, wie der Kohlenstoffgehalt der Kette steigt. Bei den beiden Alkoholen C_6 beträgt die Differenz +10°, bei den Akoholen C_6 +6°, bei den Alkoholen C_7 ±0°, bei den Alkoholen C_8 −8°. In diesen beiden Alkoholreihen steigt der Kp. regelmäſsig, und zwar in der sekundären Reihe von C_6 zu C_9 von 102 auf 122, auf 142, auf 162°, in der tertiären Reihe von 112 auf 128, auf 142, auf 154°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 102—4. [9/7.*].) Düsterbehn.

E. Chablay, *Über die Reduktion der primären ungesättigten Alkohole der Fettreihe durch die Metallammoniumverbindungen.* Während die Alkaliammoniumverbb. mit den gesättigten Alkoholen Alkoholate bilden (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1343. 1396; C. **1905**. II. 113), reagieren die ungesättigten Alkohole gemäſs der Gleichung:

$2C_nH_{2n}O + 2NH_2Na = C_nH_{2n-1}ONa + NaOH + C_nH_{2n} + 2NH_3$. Es entsteht also neben dem Alkoholat der korrespondierende *Äthylen-KW-stoff*. Zur Darst. von *Propylen* läßt man *Allylalkohol* in eine auf —40° abgekühlte Lsg. von Natriumammonium in fl. NH_3 eintropfen. 116 g Allylalkohol liefern im Sinne der Gleichung:

$$2CH_2:CH\cdot CH_2OH + 2NH_2Na = CH_2:CH\cdot CH_2ONa + NaOH + CH_2:CH\cdot CH_3 + 2NH_3$$

22,32 l Propylen, bezogen auf 0° und 760 mm Druck. — Bei Einw. der Metallammoniumverbb. auf *Citronellol* reagiert nur ein Teil des H in der oben angegebenen Weise unter B. von *Dimethyl-2,6-okten-2*, $CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{760}. 168 bis 169°, D^0. 0,789, $D^{22,5}$. 0,777, $n_D^{22,6}$ = 1,4484, Mol.-Refr. 48,27, ber. 47,73. Ausbeute gering. — Die freien Alkalimetalle wirken weniger energisch; so liefert Allylalkohol bei der Einw. von Na ein Gemisch von H und Propylen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 123—26. [9/7.*].) DÜSTERBEHN.

Tiffeneau u. **Dorlencourt**, *Umwandlung gewisser sekundär-tertiärer α-Glykole in Ketone und Umlagerung des Hydrobenzoins.* Die Umwandlung der Glykole und ihrer Halohydrine in Aldehyde oder Ketone ist einer Beobachtung von TIFFENEAU (S. 430) zufolge dann von einer molekularen Wanderung begleitet, wenn die erhalten bleibende OH-Gruppe einer C_6H_5-Gruppe vicinal ist. Da die molekulare Umlagerung des Hydrobenzoins in Diphenylacetaldehyd unter den α-Glykolen einen besonderen Fall darzustellen scheint, haben Vff. nachzuweisen versucht, ob die eingangs erwähnte Bedingung stets notwendig und ausreichend ist. — Diäthylmethylglykol, $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CHOH\cdot CH_3$, und Diphenylmethylglykol, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CHOH\cdot CH_3$, verwandeln sich unter dem Einfluß von 25%ig. H_2SO_4 in die Ketone $(C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ u. $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. Die Rk. wäre also wie folgt zu formulieren:

$$RRCOH\cdot CHOH\cdot CH_3 \longrightarrow RRC:COH\cdot CH_3 \longrightarrow RRCH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Bei den intermediär gebildeten Alkoholen befindet sich die OH-Gruppe also stets neben einem aliphatischen Radikal.

Diäthylmethylglykol, $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CHOH\cdot CH_3$, aus C_2H_5MgBr und Milchsäureäthylester, Kp. 194—197°, D^{20}. 0,957. — *Diäthylaceton*, $(C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$, Kp. 137 bis 138°; *Semicarbazon*, F. 98°. — *Diphenylmethylglykol*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CHOH\cdot CH_3$, aus C_6H_5MgBr u. Milchsäureäthylester, Kristalle aus A., F. 96°. — *Diphenylaceton*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$, erhalten außerdem durch Oxydation von sekundärem Diphenylpropanol, F. 45—47°, *Semicarbazon*, F. 165—166°.

Diäthylphenylglykol, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, aus C_2H_5MgBr u. Phenylglykolsäureester, F. 89°, geht unter dem Einfluß von H_2SO_4 ohne Umlagerung in *Isopentylphenylketon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$, Kp. 230—236°; *Semicarbazon*, F. 179°, über. — *Methylhydrobenzoin*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(OH)(CH_3)(C_6H_5)$, aus CH_3MgJ und Benzoin, F. 104°, verwandelt sich unter dem Einfluß von H_2SO_4 ohne Umlagerung in *Methyldesoxybenzoin*, Kp_{25}. 193°; *Semicarbazon*, F. 194°. — *Äthylhydrobenzoin*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(OH)(C_2H_5)(C_6H_5)$, aus C_2H_5MgBr und Benzoin, F. 117°, bildet in gleicher Weise *Äthyldesoxybenzoin*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5$; *Semicarbazon*, F. 167°. — Bei diesen drei letzteren Glykolen erfolgt die Umwandlung wahrscheinlich in folgendem Sinne:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(OH)RR' \longrightarrow C_6H_5\cdot C(OH):CRR' \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot CHRR'.$$

Demnach ist die Umwandlung der disekundären oder sekundärtertiären α-Glykole in Ketone nur dann von einer molekularen Wanderung begleitet, wenn der intermediär

entstehende Alkohol ein aromatisches Radikal neben seiner OH-Gruppe enthält, u. diese wandernde OH-Gruppe aufserdem keine Vinylfunktion besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 126—28. [9/.7*].) DÜSTERBEHN.

F. Barmwater, *Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. III.* Während früher das Leitvermögen von Gemischen von Salzen in verd. Lsgg. (Z. f. physik. Ch. **28**. 424; C. **99**. I. 813) u. dasjenige von Gemischen von organischen Säuren (Z. f. physik. Ch. **45**. 557; C. **1904**. I. 3) untersucht wurde, werden nun Gemische beider Klassen von Elektrolyten, also von Säuren u. deren Salzen untersucht. Aus den *KK.* der Säuren und denen der Salze wird in analoger Weise wie in früheren Arbeiten die Leitfähigkeit des Gemisches berechnet, wobei der geringe Einfluſs der S. auf den Dissociationsgrad der Salze vernachlässigt wird. Die Werte für die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung werden bestimmt für *Essigsäure* Λ_∞ 348,5, *Propionsäure* Λ_∞ 343,0, *Glykolsäure* Λ_∞ 347,9, *Buttersäure* Λ_∞ 340,0. Die für die Gemische dieser Säuren mit ihren K- u. Na-Salzen (im Falle der *Buttersäure* auch mit dem *buttersauren Barium*) beobachteten u. berechneten Leitfähigkeiten stimmen hinreichend miteinander überein. Der Einfluſs der Salze auf den Dissociationsgrad der Säuren ist also der von der Theorie verlangte. (Z. f. physik. Ch. **56**. 225—35. 17/7. [April.] Kopenhagen. Polytechnikum.) BRILL.

Albert Morel, *Verknüpfung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren.* (Vgl. HUGOUNENQ u. MOREL, C. r. d. l'Acad. der sciences **140**. 150. 505. 859; C. **1905**. I. 592. 863. 1225.) Läſst man auf das Chlorhydrat des Glykokoll-Äthylesters $COCl_2$ in groſsem Überschuſs in Ggw. von sd. Toluol einwirken, so bildet sich *Äthylglykokollisocyanat*, $OC:N\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, farblose Fl. von charakteristischem Geruch, Kp_{15}. 115—120°, liefert bei der Einw. von Anilin die *Verb.* $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, F. 113—114°. Unter dem Einfluſs von sd. W. verwandelt sich das Äthylglykokollisocyanat in *Carbaminodiessigsäure*, $CO(NH\cdot CH_2\cdot COOH)_2$, Kristalle aus W., F. 166—168°, bildet gut kristallisierende Salze. Mit einer alkal. Leucin-, bezw. Tyrosinlsg. reagiert das Äthylglykokollisocyanat unter B. des *Glykokolleucinharnstoffs*, $COOH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, Kristalle aus verd. A., F. 183° unter Zers., l. in Alkalien, unl. in SS., bezw. des *Glykokolltyrosinharnstoffs*, $COOH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4OH$, Nadeln aus A., F. 214° unter Zers., l. in Alkalien, unl. in SS., färbt sich mit MILLONS Reagens rot. Pepsin und Pankreassaft sind auf diese Harnstoffe ohne Wirkung.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 119—21. [9/7.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Spaltung der α-Aminoisovaleriansäure in die optisch-aktiven Komponenten.* Um die früher gezogenen Schlüsse zu prüfen, nach welchen die im Horn, im Kaseïn, in den Keimlingen von Lupinus, sowie die bei Hydrolyse der Protamine gefundene und die in der Bauchspeicheldrüse entdeckte Aminovaleriansäure wahrscheinlich die aktive α-Aminoisoverb. sei, gleichzeitig um die Synthese der natürlichen aktiven Aminovaleriansäure zu verwirklichen, hat Vf. die künstliche Racemverb. in die optischen Komponenten gespalten. Das gelingt mittels der Formylverb. (vgl. E. FISCHER, WARBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3997; C. **1906**. I. 186) sehr leicht. Der Wert der einen für die spezifische Drehung einer Lsg. in 20%ig. HCl, $[\alpha]_D^{20} = +28{,}8°$, stimmt mit dem von E. SCHULZE (Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 300 u. J. f. pr. Chem. [2] **27**. 353) bei einer solchen aus Keimlingen von Lupinen gefundenen, 27,9°, hinreichend überein, so daſs an der Identität des künstlichen und natürlichen Produkts kaum zu zweifeln ist. Vf. bezeichnet die natürliche Aminosäure als d-Verb., weil sie im Gegensatz zum natürlichen l-Leucin in wss. Lsg. nach rechts dreht. Aus Zweckmäſsigkeitsgründen schlägt Vf. im Ein-

verständnis mit E. SCHULZE für die Aminosäure die abgekürzte Bezeichnung „*Valin*“ vor, für das Radikal $(CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO$, das in Polypeptiden enthalten ist, die Bezeichnung „*Valyl*“.

Experimenteller Teil. *d-l-Valin (racemische α-Aminoisovaleriansäure).* Wird am besten nach CLARC u. FITTIG aus käuflicher *α-Bromisovaleriansäure* (Reinigung dieser durch Auflösen in etwa $^1/_2$ Vol. PAe. und Auskristallisieren durch Abkühlen in der Kältemischung) dargestellt. Für die Umwandlung in die Aminosäure ist das Verf. von SLIMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 400; C. **1902**. I. 574) geeignet. — *Formyl-d-l-valin*, $C_6H_{11}O_3N$, dargestellt aus d-l-Valin bei dreimaligem Erhitzen mit der $1^1/_2$-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure wie beim Formylleucin. Rhombenähnliche Tafeln (aus W.), F. 139—144° (140—145° korr.); ll. in h. W., A., Aceton, wl. in Essigester, Ä., Bzl., fast unl. in PAe., ll. in Alkalien und NH_3; schmeckt sauer. — Löst man 20 g davon mit 54,5 g Brucin in 600 ccm h. Methylalkohol und läfst 2 Stunden bei 0° stehen, so scheidet sich das *Brucinsalz des Formyl-l-valins* in Nädelchen (aus Methylalkohol kristallisiert) aus; das Brucinsalz der d-Verb. bleibt in Lsg. — Die Darst. des freien *Formyl-l-valins* aus dem Brucinsalz (mittels NaOH und HCl, ist im Original ausführlich beschrieben; es bildet Prismen (aus h. W.), sintert bei 150° und ist bei 153° (korr. 156°) geschmolzen; Löslichkeit wie bei der Racemverb.; ist, wie alle diese Formylkörper, leicht hydrolysierbar; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. —12,93 bis —13,07° (±0,2), in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = +16,9° (±0,2). — *Formyl-d-valin*, Darst. siehe Original; F. und sonstige Eigenschaften wie die l-Verb.; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = +12,8 bis +13,27°.

Zur Hydrolyse der Formylverbb. kocht man diese mit der 10-fachen Menge HBr von 10% 1 Stunde unter Rückfluſs, verdampft unter stark vermindertem Druck zur Trockne, bis das HBr-Salz auskristallisiert, löst dies in kaltem A., fällt die Aminosäure mit einem kleinen Überschuſs von konz. wss. NH_3, filtriert, wäscht bis zur völligen Entfernung des NH_4Br mit h. A., löst in der 10-fachen Menge von h. W. und fällt mit viel absol. A. — Beide Aminosäuren bilden, so gewonnen, feine, silberglänzende, mkr., meist sechseckige Blättchen. — *d-Valin*, $C_5H_{11}O_2N$; F. 306° (315° korr.); sublimiert und zers. sich beim Erhitzen unter Anhydridbildung; $[\alpha]_D^{20}$ in 20%ig. HCl = +28,7 bis +28,8° (±0,4); $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +6,42° (±0,3°); schmeckt schwach süſs und gleichzeitig etwas bitter. — *l-Valin*, l. in 17,1 Tln. W. bei 25° (d-l-Valin löst sich in 14,1 Tln. W. bei 25°); $[\alpha]_D^{20}$ in 20%ig. HCl = —28,4 bis —29,04° (±0,4°); schmeckt stark süſs. — *Phenylisocyanat-d-valin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$; man setzt zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 2 g d-Valin in 17 ccm $^1/_1$-n. NaOH und 80 ccm W. 2,3 g Phenylisocyanat allmählich und unter Schütteln zu; mkr. kleine Prismen (aus W.), F. 140—145° (korr. 142—147°) unter schwachem Aufschäumen; l. in etwa 130 Tln. h. W. — *d-Phenylisopropylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$; man löst gepulvertes Phenylisocyanat-d-valin in 20%ig. HCl durch kurzes Aufkochen, verdünnt dann mit W. und läfst kristallisieren. Prismen (aus Ä.), F. 131 bis 133° (korr.), swl. in h. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. = —97,5° (±0,4°). — *Phenylisocyanat-l-valin;* Darst. und Eigenschaften wie bei der entsprechenden d-Verb. $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. = —19,02°. — *l-Phenylisopropylhydantoin;* Darst. und Eigenschaften wie bei der d-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2320—28. 7/7. [25/6.*] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

H. Ost, *Studien über Zelluloseacetate.* Zelluloseacetate werden hergestellt nach CROSS u. BEVAN (DRP. 85329 u. 86368), nach LEDERER (DRP. 118538, 120713 u. 163316), nach BAYER & Co. (DRP. 159524) u. nach der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (Franz. Pat. 347906). Angestellte Unterss. brachten den Vf. zur Überzeugung, daſs nach allen Verff. identische Acetate, und zwar Triacetate der Zellulose entstehen, d. h. Ester, welche auf je 6 Atome 3 Acetylgruppen enthalten, u. daſs diese

Triacetate sich nicht von der Zellulose selbst ableiten, sondern von einer solchen, welche die ersten Stadien einer hydrolytischen Spaltung durchgemacht hat. Analog der Stärke wird auch die Zellulose bei der Hydrolyse Abbauprodd. von der allgemeinen Zus. $(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$ mit chemisch gebundenem W. liefern, und eine oder mehrere, den Erythrodextrinen entsprechende hochmolekulare Hydrozellulosen bilden acetyliert die technisch wertvollen *Zelluloseacetate*. Schreitet aber die Hydrolyse der Zellulose zu weit vor, so erhält man spröde, technisch wertlose Acetate u. als Endprodd. das kristallisierende Oktoacetat der Zellobiose, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$, u. das Pentaacetat der Glucose.

Hydrozellulose. Am sichersten gelangt man zu Prodd. von konstanten Eigenschaften, wenn man (vgl. GIRARD, Ann. Chim. Phys. [5] **24**. 337) Watte mit Eg., dem 2—5% konz. H_2SO_4 zugesetzt sind, bei mäfsiger Temperatur hydrolysiert. (Aschefreies Filtrierpapier ist etwas ärmer an C als Watte, es läfst sich auch schneller acetylieren; gegen FEHLINGsche Lsg. sind beide ohne Wrkg., von kochender Fuchsinlsg. werden beide schwach angefärbt.) Leichter als bei Zellulose ist die Hydrolyse bei *Stärke* nachzuweisen. Stellt man 5 g reine Kartoffelstärke mit 20 g Eg. u. 1 g konz. H_2SO_4 2 Tage bei Zimmertemperatur hin, so ist fast alles als Erythrodextrin in Lsg. gegangen. Eg. allein, ohne H_2SO_4, wirkt unter gleichen Bedingungen weder auf Stärke, noch auf Zellulose ein. Die Unterscheidung von *Zellulosehydrat* und *Hydrozellulose* (nach CROSS u. BEVAN) hält Vf. für unbegründet.

Zellulosetriacetate. Gute *Films* erhält man nach LEDERER so: Man tränkt 5 g Verbandswatte (Papier) mit 3%iger H_2SO_4, preft zwischen Filtrierpapier ab und trocknet an der Luft, so daſs das Gewicht etwa 5,3 g beträgt. Dann erwärmt man in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 50—70°, vermischt 5 g dieser „Hydrozellulose nach GIRARD" mit der darin enthaltenen H_2SO_4 mit 20 g Essigsäureanhydrid, anfangs unter Eiskühlung, so daſs die spontane Erwärmung 30° nicht überschreitet, stellt dann bei Zimmertemperatur hin, verrührt die allmählich entstehende, durchscheinende Gallerte mit kaltem W., wäscht das sich körnig ausscheidende Acetat sorgfältig aus u. trocknet. Oder man hydrolysiert mit Eg. u. H_2SO_4, setzt dieser Mischung direkt Essigsäureanhydrid zu und scheidet die entstehenden fliefsenden Sirupe durch Eingiefsen in W. als durchsichtige, zähe Fäden ab, die feinst gemahlen u. nochmals sorgfältig ausgewaschen werden müssen. — Die Acetylierung nach BAYER & Co. dauert etwas länger; es findet unter Einw. von Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4, mit oder ohne Eg., gleichzeitig Hydrolyse statt.

Analyse. Best. der Acetylgruppen. Aus dem Zelluloseacetat entstehen durch Kalilauge, namentlich durch kochende, nicht flüchtige SS. noch bevor alle Essigsäure abgespalten ist, eine quantitative Verseifung ist auf diesem Wege nicht möglich. Dazu verwendet man am besten kalte konz. H_2SO_4, mit dem gleichen Vol. W. verd.; sie löst nach einigen Stdn. Triacetat klar u. farblos auf u. nach zweitägigem Stehen, vielleicht schon früher ist alle Essigsäure abgespalten; man verd., die Lsg. darauf mit W., destilliert im Dampfstrom u. titriert mit $^1/_5$-n. Barytwasser und Phenolphtaleïn als Indikator; hält man die destillierende Lsg. genügend verd. und ist das den Dampfstrom liefernde W. durch Aufkochen von CO_2 befreit, so ist nach 4-stdg. Destillieren die flüchtige S. fast erschöpft. Die verseiften Zelluloseacetate liefern aber bei der Destillation Spuren weiterer flüchtiger Säuren, offenbar Zersetzungsprodd. der Zellulose, Ameisensäure und homologe Fettsäuren. — Verdünntere H_2SO_4, 1 : 2 Vol. W., verseift die Triacetate in der Kälte nicht vollständig, löst sie in der Kälte auch nur zum Teil, während die Diacetate (s. unten) dadurch glatt gelöst und verseift werden. Sirupdicke Phosphorsäure von 65% H_3PO_4 löst langsamer als H_2SO_4 1 : 1, verseift aber vollständig. — Zur Elementaranalyse verwendete Vf. dünne Films, durch Lösen u. Filtrieren gereinigte, bei 110—125° bis zur Konstanz getrocknete Substanz (die Films enthalten wechselnde Mengen Feuchtig-

keit und sind ziemlich hygroskopisch). Die Zahlen stimmen vortrefflich auf *Triacetylsellulose*, $C_{72}H_{96}O_{40}$.

Diacetylzellulosen. Acetyliert man Zellulose oder Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid u. wenig H_2SO_4 mit Eg. als Verdünnungsmittel, so läfst sich der Prozefs unter 30° halten und zu einem Zeitpunkt unterbrechen, wenn vorwiegend Diacetate entstanden sind. Ohne Eg. gelingt die Isolierung von Diacetat nur, wenn die Acetylierung unterbrochen wird, ehe alle Fasern aufgelöst sind. Die Gemenge von Di- u. Triacetat lösen sich in reinem Chlf. schwierig und unvollständig, leicht in alkoholhaltigem Chlf.; die Lösung gibt in der Regel elastische Films. Zum Entwässern vertragen die Films nur 105—110°, ohne sich gelb zu färben; sie werden durch Fuchsinlsg. leichter angefärbt als die reinen Triacetate. — Zur Verseifung ist H_2SO_4, 1 : 2 Vol. W., ausreichend. Interessante Acetate entstehen mit mehr H_2SO_4, z. B. bei Zusatz von 1—1,25 ccm H_2SO_4 auf 5 g Substanz, 20 g Essigsäureanhydrid und 25 g Eg.; unterbricht man die Acetylierung, nachdem alles zu einem klaren Sirup gelöst ist, innerhalb der ersten 20 Stdn., so werden durch W. schleimige Massen gefällt, welche sich in A. u. teilweise schon in W. lösen und weniger als 50% Essigsäure u. weniger als 47% C enthalten; ihre Löslichkeit in Alkohol-Wasser geht beim Trocknen allmählich verloren; sie bestehen aus gemischten Schwefelsäure-Essigestern.

Die Tetraacetate von Cross u. Bevan; bearbeitet von **H. Ost** u. **O. Voigt**. Die Acetylierung nach Cross u. Bevan steht der nach Lederer u. Bayer & Co. in Bezug auf Einfachheit u. Sicherheit des Gelingens erheblich nach. Leichter u. sicherer als mittels Zinkacetat oder Magnesiumacetat und Chloracetyl gelingt die Acetylierung der Verbandwatte mit Essigsäureanhydrid und nicht zu wenig geschmolzenem, gepulvertem $ZnCl_2$ bei 30°, am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Eg.; die so entstehenden Films sind von hoher u. bleibender Elastizität. Das nach Cross und Bevan hergestellte, technisch wertvolle Zelluloseacetat ist aber nicht Tetraacetat, sondern, wie die Acetate von Lederer und Bayer & Co. auch, das Triacetat einer durch Hydrolyse schwach gespaltenen Hydrozellulose, etwa $(C_6H_{10}O_5)_8 \cdot H_2O$, Bruttoformel, $C_{56}H_{81}O_{31}$.

Wahrscheinlich findet vollkommene *Analogie zwischen Zelluloseacetaten und Zellulosenitraten* statt; beiderseits sind im Höchstfalle 3 H-Atome auf je 6 C-Atome durch Säurereste ersetzbar. Die *Nitrozellulosen* werden danach auch von einer hochmolekularen Hydrozellulose abstammen; dem Nitrierprozefs geht die beginnende Hydrolyse vorauf, u. die Ursache davon, dafs die *Trinitrozellulose* immer weniger N enthält, als der Formel $C_6H_7O_5(NO_3)_3$ entspricht, ist, dafs diese als Trinitrohydrozellulose chemisch gebundenes W., dazu wahrscheinlich auch Trinitrooxy- oder Trinitrooxyhydrozellulose beigemengt, enthält. (Z. f. angew. Ch. **19**. 993—1000. 1/6. [30/4.].)

Bloch.

Edmond Bauer, *Über die Dissociationskonstanten schwacher Säuren*. Aus der Absorption von CO_2 in reinem W. und in Lsgg. von Salzen solcher SS. werden nach einer von Nernst angegebenen, von Sand zuerst angewandten Methode (Z. f. physik. Ch. **48**. 611; C. **1904**. II. 499) die Werte von K. zunächst zur Kontrolle der Methode für einige organische SS. und dann für *salpetrige Säuren* bestimmt. Die Absorption der CO_2 wird durch Wägung des reinen W. resp. der Lsg. in einem Literkolben vor und nach der Sättigung mit CO_2 bestimmt. Für den durch den Ersatz der Luft durch CO_2 im Kolben veränderten Auftrieb, sowie für die im W. ursprünglich gelöste und dann durch CO_2 vertriebene Luftmenge werden genau berechenbare Korrektionen an den Resultaten angebracht. Die *Löslichkeit von CO_2 in reinem Wasser* bei 25° wird so zu 0,826 (Verhältnis der Konzentrationen in der Lsg. und im Gaszustande) bestimmt. Für *Buttersäure* ergibt sich nach diesem Verf. *K.* $1{,}45 \cdot 10^{-5}$ bei 25° (Ostwald $1{,}49 \cdot 10^{-5}$) *Benzoesäure* *K.* $7{,}3 \cdot 10^{-5}$

bei 25° (was mit dem OSTWALDschen Wert $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ nicht, wohl aber mit dem von STEINITZ zu $7{,}28 \cdot 10^{-5}$ ermittelten übereinstimmt). *Salpetrige Säure*: *K.* $6{,}4 \cdot 10^{-4}$. Dieser letztere Wert ist, wie die eingehende Fehlerdiskussion zeigt, bis auf 8—10% unsicher. Die salpetrige S. ist also keine sehr schwache S.; die Lsgg. des reinen Kaliumsalzes erfahren demnach keine merkliche Hydrolyse, wie durch Leitfähigkeitsvers. bestätigt wird.

Indem die Leitfähigkeiten von KNO_2- und von KCl-Lsgg. gleicher Konzentrationen verglichen werden, und das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung gleich dem Mittelwert 1,06 der ermittelten Verhältnisse gesetzt wird, berechnet sich die Wanderungsgeschwindigkeit des NO_2'-Ions zu 58. (Z. f. physik. Ch. **56**. 215—22. 17/7. [Juli 1905] Berlin. Inst. f. physik. Chem.) BRILL.

Paul Dutoit u. **Léon Gagnaux**, *Kinetik der Umwandlung Thioharnstoff → Ammoniumsulfocyanid in verdünnter wässeriger Lösung.* Die Vff. haben beobachtet, daſs die Leitfähigkeit einer Lsg. von *Rhodanammonium* im Aceton mit der Zeit abnimmt. Sie vermuteten, daſs eine Umwandlung in *Thioharnstoff* eintritt. Diese Annahme bestätigte sich nicht, trotzdem wurden sie angeregt, die Rk.:

$$NH_4CNS \rightleftharpoons (NH_2)_2CS$$

in wss. Lsg. zu studieren. Es ergab sich, daſs sich Rhodanammonium in $^1/_{10}$-n. Lsg. zwischen 140 u. 175° nicht in Thioharnstoff umwandelt, die umgekehrte Rk. tritt dagegen quantitativ ein. Zur kinetischen Unters. des Systems wurden die Lsgg. in Öl-thermostaten bei Temperaturen zwischen 120 u. 180° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und nach bestimmten Zeiten bei Ggw. von wenig H_2SO_4 mit $^1/_{100}$-n. Jodlsg. titriert. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft monomolekular; sie wird durch verd. NaOH gehemmt, durch verd. H_2SO_4 beschleunigt. Der Temperaturkoeffizient beträgt 2,9 für 10°. (Journal de Chimie Physique **4**. 261—66. 12/7. 1906. [Nov. 1905] Lausanne, Phys. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

D. Ackermann, *Benzolsulfomethylguanidin.* 0,9 g Methylguanidinnitrat, in 10 ccm W. gel., werden mit 8 ccm 33%iger NaOH und 4 ccm Benzolsulfochlorid unter Umschütteln erwärmt; beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die aus sd. W. umkristallisiert und mit A. gewaschen werden. F. 184° (unkorr.); in 100 Tln. W. von Zimmertemperatur lösen sich 0,04 Tle. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 382. 21/7. [19/6.] Marburg. Physiol. Inst.) RONA.

H. Gaudechon, *Wirkung der elektrischen Entladung auf Cyan.* Vf. hat unter Benutzung der BERTHELOTschen App. von neuem die Einw. des elektrischen Effluviums auf reines, trockenes Cyan studiert und gefunden, daſs sich keine einfachen Polymerisationsprodd. des Cyans bilden, sondern unter gleichzeitiger Abspaltung von gasförmigem N feste, l., kohlenstoffreichere Kondensationsprodd. entstehen, deren Zus. mit dem Gasdruck, der elektrischen Ladungsfähigkeit der Apparate etc. wechselt. Nach Beendigung der elektrischen Entladungen bestand der Gasrückstand aus N oder einem Gemisch von N u. $(CN)_2$, er enthielt aber kein CO, keine CO_2 u. keine KW-stoffe. Die festen, braunen Körper waren teilweise oder völlig l. in W. u. A., stets völlig l. in verd. Alkalien, sie entwickelten beim Erhitzen stets etwas Cyan u. begannen sich bei Dunkelrotglut unter Abspaltung neuer N-Mengen zu zers., wobei sie gleichzeitig unl. in W. und mehr oder weniger swl. in Alkalien wurden. — Diese Körper nähern sich gewissen, von BERTHELOT bei der Einw. von Cyan auf A. und KCN-Lsgg. erhaltenen Kondensationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 117—19. [9/7.*].) DÜSTERBEHN.

Robert Luther u. **Emanuel Goldberg**, *Beiträge zur Kinetik photochemischer*

Reaktionen. I. Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung. (Z. f. physik. Ch. **56**. 43—56. 17/7. [März] Phys.-Chem. Inst. Leipzig. — C. **1906**. I. 1693.) SACKUR.

P. Farup, *Über elektrolytische Reduktion.* (Cf. Z. f. physik. Ch. **54**. 231; C. **1906**. I. 552.) Die sekundären elektrolytischen Vorgänge an der Kathode lassen sich in drei Einzelvorgänge zerlegen: 1. Transport des zu reduzierenden Stoffes zur Kathode hin, 2. die eigentliche Reduktion, 3. Wegdiffusion des Reduktionsprod. von der Kathode weg. Die Geschwindigkeit von 1. ist gegeben durch $v = k \cdot \frac{c - c_0}{\delta}$ pro Kathodenoberflächeneinheit; c u. c_0 sind die Konzentrationen des zu reduzierenden Stoffes in der Lsg. und an der Elektrode, δ die Dicke der Diffusionsschicht nach NERNST. Für Verss. mit *Azobenzol* in alkoh. Lsg. und einer rotierenden Spiralkathode ergab sich δ bei 100 Umdrehungen pro Min. = 0,02 mm, bei 1000 Umdrehungen zu 0,01 und bei 6000 zu 0,003 mm. Die Geschwindigkeit von 2. ist nach HABER (Z. f. physik. Ch. **47**. 257; C. **1904**. I. 1051) $v' = k' \cdot c[H]$, wenn $[H]$ die Konzentration des entladenen Wasserstoffs an der Kathode ist. Im stationären Zustande ist $v = v'$, also $v = k'[H]c \cdot \frac{k}{k'[H] + k}$, und für konstant gehaltenes Potential $v = k'c \cdot \frac{k}{k'\delta + k}$. Diese Gleichung ist für kathodische wie für anodische Depolarisationsvorgänge anwendbar. (Pharmacia **3**. 1—16. Januar—Mai 1906. [Dez. 1905.*].) SACKUR.

Carl Bülow u. **Fritz Busse**, *Fettaromatische, gemischte Disazoverbindungen des p-Phenylendiamins mit heterocyklischen Seitenketten.* Nach dem von NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 343. 1350) angegebenen Verf. zur Darst. von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen des p-Phenylendiamins (vgl. SCHRAUBE, DRP. 42011) hat BÜLOW (DRP. 42814) das Violettschwarz dargestellt und später die Reaktion auf die Acetessigesterkombination übertragen. Die Verfasser berichten über Azoverbb. des p-Phenylendiamins, an dessen Seitenketten heterocyklische Isoxazol-, Pyrazol- u. Pyrazolonringe hängen. — Die Diazoniumlsg. des Acet-p-phenylendiamins (BÜLOW, ISSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2447. 4013; C. **1903**. II. 669; **1904**. I. 292) gab mit einer alkoh. Lsg. von Benzoylaceton und einer konz. wss. Lsg. von Na-Acetat das [*Acet-p-phenylendiamin-azo*]-*benzoylaceton*, $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N] \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Goldgelbe Nädelchen aus verd. A., F. 171°; ll. in A., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Ä. und Lg., swl. in sd. W. und verd. Säuren; wird aus der tiefroten Lsg. in verd. NaOH durch überschüssige CO_2 gefällt. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gefärbt. — Durch Kochen der Azoverb. mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. oder bei kurzem Erhitzen der Komponenten auf 120° wurde neben dem [*Acet-p-phenylendiamin-azo-4*]-*1,5-diphenyl-3-methylpyrazol* (I.) das [*Acet-p-phenylendiaminazo*]-*benzoylacetondiphenylhydrazon*, $C_6H_5ON_2 \cdot CH[C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, als Hauptprod. erhalten. Die Verbb. wurden durch Auslesen der Kristalle getrennt. — Die Pyrazolverb. kristallisierte aus A. in orangeroten Kristallen und schm. bei 229° unter Zers.; ll. in sd. A., Bzl., Chlf. und Eg., wl. in Ä., Lg. und W., unl. in verd. Alkalien. — Das Diphenylhydrazon schied sich aus A. in gelben, bei 206° schm. Nädelchen ab; ll. in sd. A., Bzl., Chlf. und Eg., unl. in Ä., Lg., W. und verd. Ätzalkalien.

Bei 3-stünd. Kochen einer alkoh. Lsg. von Acet-p-phenylendiaminazobenzoylaceton mit Hydroxylaminhydrochlorid und der erforderlichen Menge n. KOH entstand das [*Acet-p-phenylendiaminazo-4*]-*3-methyl-5-phenylisoxazol*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$; gelbe Nadeln aus A.; schm. bei 228° unter Zers.; l. mit goldgelber Farbe in A., Bzl.,

Chlf.; wl. in Ä. u. Lg., kaum l. in W. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. — Durch 4-stünd. Kochen mit alkoh.-wss. NaOH wurde die Acetylverb. zum [*p-Phenylendiaminazo-4*]-*3-methyl-5-phenylisoxazol* (II.) verseift; gelbrote Nadeln aus A., F. 191°; unl. in Ä., Lg. und W., l. in verd. HCl, A., Aceton, Bzl.

I. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \cdot C(CH_3) : N$ / $C_6H_5 \cdot C$ ——— $N \cdot C_6H_5$

II. $CH_3 \cdot C$ ═══ N / $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C : C(C_6H_5) \cdot O$

und Eg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rot gefärbt. — Die Base liefs sich in salzsalzsaurer Suspension mit $NaNO_2$ diazotieren. — Die Diazoniumchloridlsg. gab mit einer alkoh. Lsg. von Acetessigester nach Zugabe von Na-Acetat den *3-Methyl-5-phenylisoxazol-*[*4-azo-p-phenylendiaminazo-4*]-*acetessigester* (III.); orangefarbene Nadelbüschel aus viel A., F. 151°; l. in A., Aceton, Bzl., Chlf. und Eg., fast unl. in Ä. und Lg.; l. in h. verd. NaOH mit rotvioletter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — Aus der Acetessigesterverb. und Phenylhydrazin in sd. Eg. wurde das *3-Methyl-5-phenylisoxazol-*[*4-azo p-phenylendiaminazo-4*]-*1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (IV.) erhalten; hellrote Nädelchen aus Nitrobenzol durch A. oder Eg.; schm.

III. $CO \cdot CH_3$ / $CH[N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N] \cdot C$ / $CO \cdot OC_2H_5$ — $CH_3 \cdot C : N$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot O$

IV. $N : C \cdot CH_3$ / $CH[N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N] \cdot C$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot CO$ — $CH_3 \cdot C : N$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot O$

bei 205—206° unter Zers., unl. in Ä., Lg. und W., sll. in viel sd. A., Aceton, Bzl. und Chlf., ll. in Nitrobenzol; unl. in konz. HCl und in NaOH; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotviolett gefärbt.

Zum Beweis, dafs die Formulierung des Disazofarbstoffs (IV.) die richtige ist, stellten die Vff. ihn in der umgekehrten Reaktionsfolge dar. Durch Überführung des [p-Phenylendiaminazo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (Bülow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 177; C. **1900**. I. 463) in sein Diazoniumsalz u. durch Kombination des letzteren mit Benzoylaceton wurde das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-*[*4-azo-p-phenylendiaminazo-4*]-*benzoylaceton*, $C_{26}H_{22}O_3N_6$ erhalten; kugelig gruppierte Nädelchen aus viel sd. A., schm. bei 231—232° unter Zers.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in NaOH sind rot gefärbt; aus der letzteren Lsg. fällt die Substanz durch überschüssige CO_2. — Bei 4-stünd. Kochen der Benzoylacetonverb. in A. mit Hydroxylamin entstand der oben beschriebene *Disazofarbstoff*, $C_{26}H_{21}O_3N$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2459—66. 21/7. [2/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Schmidt.

E. O. Sommerhoff, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens der Trinitrobenzolderivate mit cyklischen Aminen. Pikrinsäure* zeigt nicht nur gegen Wolle das eigentümliche Verhalten, je nach der Behandlungsweise verschieden gefärbte Verbb. zu geben (vergl. v. Georgievics, S. 37), sondern auch gegenüber aromatischen Aminen. In alkoh. Lsg. gibt Pikrinsäure mit Dimethylanilin sofort das gelbe Pikrat, in Benzollsg. dagegen zuerst eine momentane Rotfärbung. Betupft man Pikrinsäure mit Anilin, so färbt sie sich zuerst rot und erst nach einiger Zeit gelb. Färbt man Wolle mit *Pikrylchlorid*, so wird sie beim Kochen zunächst orangerot, beim Trocknen wird sie allmählich gelb. Die Eigenschaft der Trinitrobenzoesäure, mit 1 Mol. Pseudocumidin eine farblose und eine gefärbte Verb. zu geben, ist von Nölting und Sommerhoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 76; C. **1906**. I. 664) beschrieben worden. Auch von Trinitrobenzol, Pikrylchlorid und Pikramid sind Verbb. mit cyklischen Aminen bekannt. Wie es scheint, vermag ein Amin im Maximum so viel Moleküle Trinitrobenzol (oder Derivate desselben) aufzunehmen, als es selbst Benzolkerne enthält. Die Färbung der Verbb. Trinitrobenzol + Amin

wird mit Zunahme des Mol.-Gew. des Amins vertieft. Der Eintritt einer Methylgruppe in den Trinitrobenzolkern bewirkt Farbaufhellung, in das Amin dagegen Farbvertiefung der Molekularverb. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 270—71. 15/7. [20/6.] Le Havre.) PRAGER.

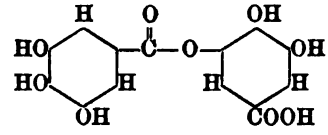
W. Borsche, *Überführung der Aldoxime in Säurenitrile.* *Aldoxime*, R·CH : NOH, werden durch die Einw. wasserentziehender Mittel in *Säurenitrile*, R·CN, übergeführt. Als Dehydratationsmittel hat der Vf. erfolgreich trocknes PbO verwendet. Die Rk. verläuft in 2 Phasen:

$$2\,R\cdot CH : NOH + PbO = (R\cdot CH : NO)_2Pb + H_2O;$$
$$(R\cdot CH : NO)_2Pb = R\cdot CN + H_2O + PbO.$$

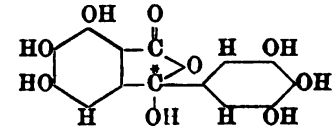
Um die Rk. zu mildern, wird dem Reaktionsgemisch Sand beigemengt. Es wurden aus *Bensaldoxim*, *Anisaldoxim*, *Cuminaldoxim*, *Önanthaldoxim* und *Furaldoxim* die entsprechenden Nitrile dargestellt. — Ketoxime zers. sich mit PbO in komplizierter Weise; sie geben neben W., $(NH_4)_2CO_3$ u. undefinierbaren Prodd. reichliche Mengen an regeneriertem Keton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2503. 21/7. [10/7.] Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Dekker, *Über die Konstitutionsformel des Tannins.* Gelegentlich der Unters. von Gerbstoffen hat der Vf. sich mit der Frage nach der Konstitution des Tannins beschäftigt. Da das Tannin optisch-aktiv ist, so genügt nicht die SCHIFFsche Digallussäureformel (I.), die kein asymm. C-Atom aufweist. SCHIFF versuchte, die optische Aktivität durch die Annahme von Diagonalbindungen in den Benzolkernen zu erklären. Vorzuziehen ist eine Formel nach der KEKULÉschen Benzolauffassung. — Für das *Tannin* (Tanninum levissimum purissimum Schering) fand der Vf. $\alpha_D = 65°$ (FLAWITZKI: ca. 60°; GÜNTHER: 75°; WALDEN: 15—75°). — Beim Kochen einer wss. Tanninlsg. mit $^1/_4$ Volumen 10%ig. H_2SO_4 verringert sich die Drehung, und zwar nach einer Stunde auf $\alpha_D = 22°$, nach 2 Stdn. auf 7°, nach 6 Stdn. auf 6°. Diese Abnahme wird durch den Übergang des Tannins in Gallussäure veranlaßt. — Die Tanninformel muß ein asymm. C-Atom aufweisen, ferner sind für sie die folgenden Daten maßgebend: 1. die empirische Zus. $C_{14}H_{10}O_9$; 2. daß das Tannin durch Hydrolyse fast völlig in Gallussäure übergeführt werden kann; 3. die B. von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation; 4. die Darst. einer Hexamethylverb. (s. u.); 5. die Best. der elektrischen Leitfähigkeit, die so geringe Zahlen gab, daß in dem Tannin kaum eine S. vorliegen kann; 6. BÖTTINGERs Unters. des Benzoylderivats, das ebenfalls die Abwesenheit einer CO_2H-Gruppe und die wahrscheinliche Anwesenheit einer CO-Gruppe zeigte. — Das von HERZIG u. TSCHERNE beschriebene Methylderivat von der Zus. $C_{24}H_8O_7(OCH_3)_8$, bezw. $C_{25}H_{10}O_7(OCH_3)_8$ kann auch als Hexamethylverb., $C_{14}H_4O_4(OCH_3)_6$, aufgefaßt werden. — Ein weiteres Hilfsmittel für die Ermittlung der Struktur des Tannins bietet nach der Ansicht

I.



II.



des Vfs. das Acetyltannin, das er durch 6-stdg. Kochen von Tannin mit Acetanhydrid und Na-Acetat neben Triacetylgallussäure erhielt; Körnchen aus A., F. 129°; unl. in W., ll. in sd. A., sll. in Aceton, unl. in NaOH, $\alpha_D = 64{,}4°$ (in Aceton). Beim Kochen mit alkoh. KOH wird es verseift. — Die Acetylverb. enthält also keine COOH-Gruppe und ist nach der Acetylbest. ein *Hexaacetyltannin*.

Der Vf. diskutiert verschiedene Formeln für das Tannin, die aus zwei Resten $C_6H_2(OH)_3 \cdot C$: gebildet sind, und kommt zu dem Schluſs, daſs die Formel II. mit dem asymm. C-Atom (*) die oben gestellten Forderungen erfüllt. Der Vf. schlägt für Tannin die Bezeichnung „Gallusgerbstoff" oder „Gallotannid" und für die Körperklasse die Bezeichnung „Gerbstoffe" oder „Tannide" vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2497—2502. 21/7. [30/6.] Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) SCHMIDT.

A. Hantzsch, *Bemerkungen über Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte.* Polemik gegen LUNDÉN (Z. f. physik. Ch. **54** 532; C. **1906**. I. 1014. cf. auch die Polemik des Vfs. gegen EULER S. 324) Die von LUNDÉN beanstandete qualitative Schätzung der Hydrolyse und die Darst. von Neutralsalzlsgg. durch Titration hat Vf. nur in Notfällen angewandt, wenn die festen Salze wegen zu groſser Zersetzlichkeit nicht zu isolieren waren. Die Annahme LUNDÉNs, daſs die abnorme Hydrolyse darauf zurückzuführen sei, daſs die betreffenden Verbb. amphotere Elektrolyte sind, kann die Abnormitäten für die Oximidoketone erklären; aber da diese von LUNDÉN auf ihre amphotere Natur nicht geprüft wurden, ist seine Annahme, daſs alle Pseudosäuren nur amphotere Elektrolyte sind, unwahrscheinlich und vielfach unmöglich. Die vom Vf. beobachtete langsame Neutralisation läſst sich nicht mit der Saponifikation vergleichen und beruht sicher auf intramolekularer Umlagerung. Ebenso die B. von farbigen Ionen u. farbigen Alkalisalzen aus farblosen, konstituitiv unveränderlichen H-Verbb. Daſs elektrische Ladung die Farbe hervorruft, ist unwahrscheinlich, weil Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546) gezeigt hat, daſs auch farbige Ester durch die Umlagerung entstehen. Die Ammoniakmethode ist zur Unterscheidung der Enole von den isomeren Ketonen sehr wohl geeignet.

Vf. verwahrt sich dagegen, daſs er abnorm hohe Temperaturkoeffizienten als ausschlieſsliche Kennzeichen für Pseudosäuren betrachtet hat. Die vom Vf. gefundenen Neutralisationsphänomene bleiben, selbst wenn einzelne der untersuchten Verbb. sich auch als amphotere Elektrolyte erweisen sollten, charakteristisch für Pseudosäuren. (Z. f. physik. Ch. **56**. 57—64. 17/7.) BRILL.

Emil Fischer u. **Wilhelm Schmitz**, *Über Phenylbuttersäuren u. ihre α-Aminoderivate.* Da die γ-Phenyl-α-aminobuttersäure von KNOOP u. HÖSSLI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1477; C. **1906**. I. 1882) von anderen Eigenschaften ist als das gleichbenannte Präparat der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 351; C. **1906**. I. 915), so haben die letzteren folgenden Weg zur Aufklärung der Differenz eingeschlagen: sie stellten fest, daſs aus der von ihnen beschriebenen Phenäthylmalonsäure durch CO_2-Abspaltung eine Phenylbuttersäure, u. zwar eine von der γ-Phenylbuttersäure verschiedene entsteht, daſs die Malonestersynthese auch bei den Halogenderivaten des Äthylbenzols in normaler Weise verläuft, und daſs — dieses bildet die Ursache der Differenz — das in der üblichen Weise durch *Einw. von Chlor auf sd. Äthylbenzol* bei Tageslicht dargestellte sogenannte *ω-Chloräthylbenzol* in überwiegender Menge das α-Chloräthylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$, enthält, denn es gibt bei 10-stünd. Kochen mit W. und Kupfernitrat mindestens 60% der Theorie an Acetophenon. — Unterscheidet man die isomeren Radikale $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$ und $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot$ als primäres, resp. sekundäres Phenäthyl (statt des Ausdruckes Phenyläthyl), so sind die von den Vff. aus Chloräthylbenzol dargestellten und früher beschriebenen Derivate der Malonsäure und Phenylbuttersäure wie folgt zu formulieren und zu benennen:

sek. Phenäthylmalonester, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$,
sek. Phenäthylmalonsäure, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$,
sek. Phenäthylbrommalonsäure, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2H)_2$,

β-Phenyl-α-brombuttersäure, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$,
β-Phenyl-α-aminobuttersäure, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$.

Experimenteller Teil. *prim. Phenäthylmalonsäure*, $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$; man versetzt 6,5 g Na, gelöst in 90 ccm absol. A., mit 45 g Malonester und 30 g β-Bromäthylbenzol, erhitzt 6 Stunden am Rückflußkühler und verseift je 23 g des Esters mit 25 ccm KOH (D. 1,32) auf dem Wasserbad; farblose, lanzettähnliche Nädelchen (aus h. W.) oder kleine Nadeln (aus h. Bzl. oder Toluol), F. 130—131° (korr.) unter CO_2-Entw., ll. in A. u. h. W. — *Äthylester;* farbloses, dickes Öl, Kp_{16}. 178—182°. — *γ-Phenylbuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_2$; entsteht durch Erhitzen von prim. Phenyläthylmalonsäure bei 140° bis zum Aufhören der Gasentw. glänzende Blättchen (aus h. W.), F. 51°; ist bei gewöhnlichem Druck destillierbar; swl. in h. W. — Ca-Salz; Nadeln. — *prim. Phenäthylbrommalonsäure*, $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$, entsteht aus 11 g prim. Phenäthylmalonsäure, gelöst in 110 ccm reinem Ä., und 10 g Br. — Feine Nadeln (aus h. W.), F. 158° (korr.) unter CO_2-Entw.; ll. in h. W., all. in Ä. und A., swl. in k. Bzl. und Toluol. — *γ-Phenyl-α-brombuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$; entsteht aus prim. Phenäthylbrommalonsäure beim Erhitzen auf 160—165°, bis die Gasentw. beendet ist. Dickes Öl, $Kp_{0,5}$. gegen 150°, swl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl. u. PAe. — *γ-Phenyl-α-aminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$; man erhitzt γ-Phenyl-α-brombuttersäure, in der fünffachen Menge von wss. NH_3 von 25% gelöst, 3 Stunden auf 100°. — Cu-Salz; flockiger, schwach blauer Nd.; swl. in W. — *β-Phenylbuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus sek. Phenäthylmalonsäure bei 140—145°; kleine Nadeln (aus h. W.), Prismen (aus PAe.), F. 38 bis 39° (korr.), Kp. 270°, Kp_{16}. 160°; wl. in h. W.; sll. in h. PAe. — Ca-Salz, Öl, in k. W. löslicher als in warmem; seine Lsg. gibt mit Bleiacetat einen weißen, amorphen Nd. — $C_{10}H_{11}O_2Ag$. Nadeln (aus h. W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2208—15. 7/7. [12/6.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

J. Kondakow und **J. Schindelmeiser**, *Über das schwedische Terpentinöl.* Die Vff. haben im schwedischen Terpentinöl *p-Cymol* aufgefunden. Kp. 174—176°; D^{19}. 0,854; n_D = 1,490 13. (Chem.-Ztg. **30**. 722—23. 25/7. Dorpat.) FRANZ.

Alb. Vesterberg, *Zur Kenntnis des Elemiharzes. V.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1242; **23**. 3186; **24**. 3834. 3836.) Von den durch BAUP (Jahresber. f. Chem. **1851**. 528) aus dem Elemiharze gewonnenen Substanzen: Amyrin, Breïn, Breïdin und Bryoidin sind bisher nur die beiden Amyrine (VESTERBERG, l. c., TSCHIRCH, SAAL, Arch. der Pharm. **242**. 361; C. **1904**. II. 526) und das Broyoidin (FLÜCKIGER, N. Rep. Pharm **24**. 220; VESTERBERG, l. c., TSCHIRCH, CREMER, Arch. der Pharm. **240**. 293; C. **1902**. II. 235. 651) näher untersucht. Durch Aufarbeitung von Rückständen der Amyrindarst. hat der Vf. eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich dem Breïn von BAUP entspricht. — Das *Breïn*, $C_{30}H_{46}(OH)_2$ (?), wurde aus den Rückständen, welche die alkoh. Mutterlaugen bei der Amyrindarst. lieferten, durch Extraktion mit Bzl. erhalten. Neben dem in Tafeln kristallisierenden Breïn schieden sich gelbliche, prismatische Kristalle aus, die zwischen 170 und 180° schm. u. ein nicht ganz reines Breïn oder vielleicht eine besondere Modifikation desselben sind. — Das Breïn kristallisiert aus A. in Prismen, schm. bei 216—217°; aus Bzl. scheidet sich in schmalen, spitzigen Blättern aus, die 2 Mol. Kristallbenzol enthalten und an der Luft verwittern; sl. in k. Bzl., swl. in A., leichter beim Erwärmen. 100 Tle. A. von 97,5% lösen bei 14,2° 2,7 Tle. Breïn. $[\alpha]_D$ = +65,5° (in A.). Es gibt mit Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg., die sich beim Erwärmen schwarzbraun färbt. — Das durch Kochen des Breïns mit Acetanhydrid

dargestellte Acetat, $C_{30}H_{46}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, wurde aus Lg. in spitzen Tafeln, die oft zu Drusen vereinigt waren, oder in mehr „isodiametrischen" Kristallen erhalten; F. 196°; wl. in A., ll. in Bzl., sl. in h. Eg. u. k. Lg. Es entfärbte Bromlsg. unter HBr-Entwicklung. — Das Breïn ist vielleicht ein Oxyamyrin, das nicht mit dem synthetisch erhaltenen Oxyamyrin, $C_{30}H_{47}O \cdot OH$, identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2467—72. 21/7. [2/7.] Ultuna b. Upsala.) SCHMIDT.

J. Biehringer und **W. Borsum**, *Über die schwefelsauren Salze des o-Tolidins und die Titrierung des schwefelsauren Benzidins.* Neutrales *o-Tolidinsulfat* wird aus der salzsauren Lsg. des Base durch viel konz. H_2SO_4 gefällt. Das Salz, swl. in W., wird beim Schütteln mit W. vollständig gespalten, so daſs man es mit NaOH in Ggw. von Phenolphtaleïn glatt titrieren kann. Das saure Sulfat gibt bereits an A. oder Amylalkohol Säure ab. — Das neutrale *Benzidinsulfat* wird bei seiner geringen Löslichkeit nicht völlig zerlegt, was erst bei höheren Temperaturen eintritt. Soll in der Kälte titriert werden, so muſs Chlorbarium hinzugesetzt werden. (Chem.-Ztg. **30**. 721—22. 25/7. Braunschweig. Techn. Hochschule.) FRANZ.

Gustav Heller, *Über mineralsaure Salze der Phtaleïnreihe. I.* (In Gemeinschaft mit **Otto Langkopf**.) Das durch Verschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol entstehende *Galleïn* vermag mit Mineralsäuren zu salzartigen Verbb. zusammenzutreten. Dieses Verhalten läſst sich zur Reinigung des Handelsprod. benutzen. Man erwärmt 1 Tl. Handelsprod. mit 10 Tln. 96%ig. A. und 1 Tl. konz. HCl gelinde, wobei schnell fast vollständige Lsg. eintritt. Aus der filtrierten Lsg. wird das Galleïn durch W. wieder gefällt; von dem so erhaltenen Prod. wird 1 Tl. in 4 Tln. A. und 2 Tln. alkoh. HCl bei Zimmertemperatur gel.; nach 12 Stdn. wird das auskristallisierte Salz abfiltriert, ausgewaschen, in konz. H_2SO_4 gel. und die durch Glaswolle filtrierte Lsg. mit W. versetzt, wodurch das Galleïn in reinem Zustande gefällt wird. Dieses Präparat wird von A. und Aceton mit nur ganz schwach gelbroter Farbe gel. — *Salzsaures Galleïnalkoholat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_6O$, braune, vierseitige Säulen oder Tafeln mit abgeschrägter Ecke, l. in A. u. Aceton. — *Salzsaures Galleïnacetonat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$. B. aus in Aceton gel. Galleïn und konz. HCl. Blauschwarze, rhombische Nadeln. — *Salzsaures Galleïnmethylalkoholat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_4O$, Nadeln aus Methylalkohol + Ä. — *Schwefelsaures Galleïn*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$. B. aus der Lsg. von Galleïn in Aceton durch verd. H_2SO_4. Harte Krusten, ll. in A., Aceton. — *Bromwasserstoffsaures Galleïnacetonat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HBr \cdot C_3H_6O$.

Zur Darst. von *Galleïnäthylester* erhitzen die Vff. 1 Tl. Galleïn mit 6 Tln. absol. A. und 2 Tln. gesättigter alkoh. HCl 6 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluſs am Rückfluſskühler; man gieſst dann in W. und behandelt das abfiltrierte Prod. mit ziemlich konz. Sodalsg., wobei der Äthylester in ein wl. Na-Salz verwandelt wird. Dieses wird abfiltriert, mit W. ausgewaschen und durch verd. HCl zerlegt. — *Salzsaurer Galleïnäthylester*, $C_{22}H_{16}O_7 \cdot HCl$. B. aus dem Ester, A. und alkoh. HCl. Braunrote Nadeln, l. in A., swl. in Aceton. — *Schwefelsaurer Galleïnäthylester*, $C_{22}H_{16}O_7 \cdot H_2SO_4$, rotbraune Nadeln, fast unl. in Aceton.

Galleïn bildet zwei verschiedene *Hydrate* der Zus. $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2O$. Gieſst man die alkoh. Lsg. eines mineralsauren Galleïnsalzes in sd. W., so erhält man ein rotbraunes, kristallinisches Pulver, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2O$, welches bei 180° wasserfrei wird u. von 240° ab sintert. In feinerer Verteilung (und mit deshalb anscheinend gröſserer Löslichkeit) entsteht dieses Hydrat, wenn man die alkoh. Salzlsg. in kaltes W. gieſst, oder wenn man die Alkalisalze des Galleïns durch Mineralsäure zersetzt. Übergieſst man dieses Hydrat mit wenig Aceton oder A., so entsteht eine vio-

lette Lsg., die bei Zusatz von mehr Aceton, bezw. A. oder beim Erwärmen in Rot umschlägt.

Ein anderes Hydrat der Formel $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2O$ entsteht, wenn man die Lsg. von Galleïn in Aceton mit Chlf. versetzt. Es ist ein schwärzlich rotes Kristallpulver, welches sich auch in wenig A. sofort rötlich und nicht zunächst violett löst. Diese rote Form entsteht auch, wenn man die Alkalisalze des Galleïns mit Essigsäure zersetzt.

Von *Oxyhydrochinonphtaleïn* stellten die Vff. folgende Salze dar: *Salzsaures Oxyhydrochinonphtaleïnalkoholat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_6O$, Nadeln, ll. in A. u. wasserhaltigem Aceton. — *Salzsaures Oxyhydrochinonphtaleïnacetonat*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$, Nadeln. — *Schwefelsaures Oxyhydrochinonphtaleïn*, $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$, Nadeln.

Cöruleïn liefert ebenfalls mit Mineralsäuren Salze; die Menge der gebundenen Säure betrug ca. $^3/_4$ Mol. auf 1 Mol. Cöruleïn. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 265 bis 269. 15/7. Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) PRAGER.

R. Padova, *Kondensationen mit Anthranol.* Wird ein Gemisch von 5,8 g Anthranol, 4,3 g Benzoylchlorid und 25 ccm Pyridin 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so entsteht neben Anthrachinon ausschließlich *Benzoylanthranol*, weiße Nadeln, F. 163—165°, ohne eine Spur eines Anthronderivates. — Die Verss., durch Kondensation von Anthranol mit Anilinsalzen oder Dimethylanilin in Ggw. von Eg. oder kons. H_2SO_4 zu γ-monosubstituierten Anthracenderivaten zu gelangen, oder Anthranol in Ggw. von Piperidin, Natriumäthylat oder -amylat mit Benzophenon zu kondensieren, schlugen sämtlich fehl. Dagegen reagierte Anthranol lebhaft mit Benzophenonchlorid, wenn man 1 Mol. des ersteren, gel. in möglichst wenig Xylol, $2^1/_2$ Stunden mit der äquimolekularen Menge Benzophenonchlorid am Rückflußkühler erhitzte. Das Reaktionsprod., welches durch sd. Aceton zerlegt werden konnte, bestand aus einem Gemisch von *Dianthranol*, weiße Nadeln aus Xylol und Eg., zers. sich zwischen 243 u. 249° (Bad: 230°), unl. in sd. Aceton, mit viel *Diphenylanthrachinomethan* oder *Diphenylmethylenanthrachinon*, $(C_{27}H_{18}O)_3$ = $[(C_6H_5)_2C : C<(C_6H_4)_2>CO]_3$. Letztere Verb. kristallisiert aus Eg. und Bzl. in kaum gelblichgefärbten Nadeln, F. 195—197° (Bad: 190°), l. in Bzl., Xylol, Chlf., Eg., Pyridin, Amylalkohol u. Aceton mit citronengelber bis roter Farbe, wl. in A. und Holzgeist, unl. in Lg. und PAe., l. ohne Zers. in kons. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe. Ausbeute 50%. Der Körper depolymerisiert sich unter dem Einfluß des Lösungsmittels, und zwar um so mehr, je stärker die Konzentration der Lsg., und je höher der Kp. des Lösungsmittels ist, im Einklang mit der Farbe der Lsg. Mit Bzl. verbindet sich der Körper zu einer bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum leicht zerfallenden Verb. von der Zus. $(C_{27}H_{18}O)_3 + 2C_6H_6$. In Ggw. von Chinolin, oder $CaCO_3$ verläuft die Einw. des Benzophenonchlorids auf Anthranol in der gleichen Weise. — Dihydroanthracen-9,10 liefert beim Erhitzen mit 2 Mol. Benzophenonchlorid auf 250° neben Anthracen eine geringe Menge einer in weißen Nadeln kristallisierenden Verb. vom F. oberhalb 300°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 121—23. [9/7.*].) DÜSTERBEHN.

Walther Hausmann und **O. Wozasek**, *Über die Entgiftung des Solanins durch Kohlensäure.* Durch Einleiten von Kohlensäure wird die hämolytische Wrkg. des Solanins aufgehoben. Vertreiben der Kohlensäure durch Luft stellt die hämolytische Wrkg. des Solanins wieder her. Solaninhydrochlorat und Solanincitrat verhalten sich gleich. Solaninhämolyse tritt auch in sauerstofffreier Atmosphäre auf. Es ist also die Entgiftung des Solanins durch Kohlensäure nicht auf Sauerstoffmangel zurückzuführen. Sapotoxin wird durch Kohlensäure nicht entgiftet.

(Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 304—9. 28/7. Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) ABDERHALDEN.

O. Carrasco u. M. Padoa, *Über die Bildung und Zersetzung des Indolkernes durch die katalytische Einwirkung von Nickel* (vgl. PADOA Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 219; C. **1906**. I. 1436). Nach den vorliegenden Unterss. wird der Indolkern durch Nickel bei 200° aufgespalten unter B. von *o-Toluidin* als Endprod. *Monomethyl-o-toluidin* läfst sich dagegen bei 300° bei Ggw. von Nickel zu Indol kondensieren, so dafs man also mit ein und demselben Mittel die entgegengesetzte Rk. ausführen kann. Auch wird Monomethyl-o-toluidin und wahrscheinlich auch andere N-methylierte Verbb. unter der katalytischen Einw. von Nickel z. T. entmethyliert.

Experimenteller Teil: Geschmolzenes Indol wurde in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr gebracht, das reduziertes Nickel enthielt, und ein Strom von H bei 200° durchgeleitet. Aus dem basischen Reaktionsprod. wurde *o-Toluidin*, identifiziert durch sein *Pikrat* $C_7H_9NC_6H_3O_7N_3$, F. 212—215° unter Zers., isoliert. Als Zwischenprod. ist wahrscheinlich die B. von *Monomethyl-o-toluidin* anzunehmen; ein hydriertes Indolderivat entstand dabei nicht. Auch *Methylketol* liefert unter den gleichen Bedingungen *o-Toluidin*. — Beim vorsichtigen Zutropfen von Monomethyl-o-toluidin auf reduziertes Nickel bei 300—330° bildet sich in einer Ausbeute von etwa 6% *Indol*, identifiziert durch sein *Pikrat* $C_8H_7NC_6H_3O_7N_3$, neben *o-Toluidin*. Indolin entsteht nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 699—703. 17/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Alexander Ellinger, *Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweifs.* III. Mitteilung: *Oxydation des Tryptophans zu β-Indolaldehyd* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1801; Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 325; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2884; C. **1904**. I. 1610; **1905**. I. 265; II. 1256). In seiner letzten Mitteilung hat der Vf. aus theoretischen Gründen für das Tryptophan die Konstitution I. bezw. II. angenommen. Weitere Ergebnisse waren durch die Oxydation des *Tryptophans* zu erwarten. — Die aus diesem durch $FeCl_3$ erhaltene *Verb.* C_9H_7ON (HOPKINS, COLE, Journ. of Physiology **29**. 451; C. **1903**. II. 1011) hat der Vf. durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. bei 50—60° zu der *β-Indolcarbonsäure*, $C_9H_7O_2N$ (CIAMICIAN, ZATTI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1933; ZATTI, FERRATINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2296), oxydiert, sowie durch Synthese als *β-Indolaldehyd* (III.) charakterisiert. —

I.

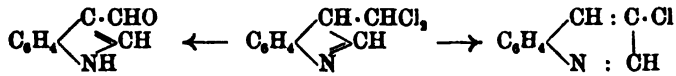
II.

III.

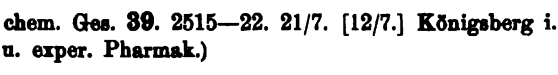
Aus dem Tryptophan wurde der β-Indolaldehyd durch einstünd. Erwärmen der wss. Lsg. mit der fünffachen Menge $FeCl_3$ in 10%ig. Lsg. auf dem Wasserbade und nachfolgendem ¼-stünd. Kochen erhalten. Tafeln aus A., F. 159°; besafs die von HOPKINS und COLE angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen seiner Lsg. mit der gleichen Menge 20%ig. H_2SO_4 oder HCl färbt sich die Lsg. intensiv gelbrot; beim Erkalten scheidet sich aus ihr ein roter Farbstoff aus, der in gewundenen Nadeln kristallisiert u. unscharf bei ca. 175° schm. — Mit Hippursäure, Na-Acetat u. Acetanhydrid gibt der Aldehyd ein Azlakton (vgl. ERLENMEYER JUN., LIEBIGS Ann. **275**. 3; **307**. 138; **337**. 265; C. **1905**. I. 376). — Die β-Indolcarbonsäure zerfiel beim Erhitzen über ihren F. in CO_2 und Indol.

Zur Synthese des β-Indolaldehyds wurde eine alkoh. Lsg. des Indols mit Chlf. zum Sieden erhitzt und zu der sd. Lsg. innerhalb 2 Stdn. eine 10%ig. alkoh.

KOH hinzugegeben. Der nach dem Abdestillieren des A. und Chlf. verbleibende Rückstand wurde durch Dest. mit Wasserdampf vom Indol und dem gleichzeitig mit dem Aldehyd entstehenden *β-Chlorchinolin*, C_9H_6NCl (EDINGER, LUBBERGER, J. f. pr. Chem. [2] **54**. 340; C. **97**. I. 242), befreit. Aus der in dem Kolben verbleibenden wss. Lsg. kristallisierte der Aldehyd in schwach gelblichen Nadeln. — Die Trennung des Indols und des β-Chlorchinolins wurde durch Ausschütteln ihrer äth. Lsg. mit 2%ig. HCl bewirkt. — *β-Chlorchinolin*, Kp_{15}. 141°; Kp_{764}. 256—257° (unter geringer Zers.). — $AuCl_3 \cdot C_9H_6NCl \cdot HCl$, F. 173°, nach dem Umkristallisieren aus HCl. — Für die Synthese ergibt sich unter Annahme eines Cl-haltigen Zwischenprod. das Schema:



Die B. des Chlorchinolins vollzieht sich unter HCl-Abspaltung und gleichzeitigem Übergang des Indol-Fünfringes in den Sechsring des Chinolins. In ähnlicher Weise muſs man sich auch die Entstehung der Kynurensäure aus dem Tryptophan im Tierkörper vorstellen, daſs nämlich die dreigliedrige Seitenkette des Indolringes zu einer zweigliedrigen oxydiert wird, und das mit dem Carboxyl verbundene C-Atom (*) der Seitenkette sich bei der Schlieſsung des Chinolinringes beteiligt:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2515—22. 21/7. [12/7.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exper. Pharmak.) SCHMIDT.

G. Mazzara und **A. Borgo**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrazol.* Pyrazol liefert mit SO_2Cl_2 das bereits von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 715) erwähnte *4-Chlorpyrazol*, C_3H_3ClNNH, das auf diesem Wege zuerst rein erhalten werden konnte. — Zur Darst. des *Pyrazols* empfehlen Vff. die Methode von PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2950; C. **99**. I. 197), indem sie Acetylen unter einem höheren Druck auf Diazomethan einwirken lieſsen. (Ausbeute fast 85%.) 10 g des Pyrazols wurden in 100 g absolutem Ä. gel., vorsichtig mit 24 g SO_2Cl_2 bei 0° versetzt (Ausbeute 8 g). Das so erhaltene 4-Chlorpyrazol bildet aus PAe. trimetrische (C. VIOLA), farblose Kristalle, F. 77° (KNORR: 69—71°), von aromatischem Geruch. a:b:c = 0,8026:1:0,8284 — *1-Methyl-4-chlorpyrazol*, $C_3H_2ClNNCH_3$. B. bei kurzem Erhitzen von 4 g Chlorpyrazol in Methylalkohol mit 2,5 g KOH in Methylalkohol u. etwas überschüssigem CH_3J. Gelbe Fl. von durchdringendem Geruch, bei längerer Einw. des Lichtes sich rötend, Kp_{764}. 167°, noch bei —10° flüssig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 704—10. 17/6. Parma. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

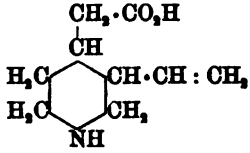
Amé Pictet, *Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks.* Vortrag über den gegenwärtigen Stand der Chemie der Tabakalkaloide. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. I—XXIII. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Koenigs, *Über das Merochinen und über die Konstitution der Chinaalkaloide.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darstellung der Erkenntnisse, durch welche die Konstitution der *Chinaalkaloide*, insbesondere des Chinins, Conchinins, Cinchonins u. Cinchonidins, aufgeklärt worden ist. Bezüglich dieses ersten Teiles der Abhandlung muſs auf das Original verwiesen werden. Der experimentelle Teil

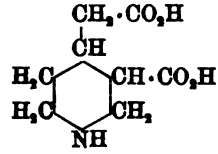
der Abhandlung enthält Ergänzungen zu den früheren, in den Ber. Dtsch. chem. Ges. veröffentlichten Mitteilungen des Vfs. Es werden genaue Angaben gemacht für die Darst. des *Merochinens*, $C_9H_{15}O_2N$ (s. Formel I.), nach folgenden Verfahren: 1. aus *Cinchen* u. Phosphorsäure bei 170—180°; 2. aus saurem weinsauren Cinchen und W. bei 170—180°; 3. aus *Chinen* und Phosphorsäure bei 170—180°; 4. aus *Cinchonin* durch Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure; 5. aus *Cinchotoxin* durch Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure. Letztere B. war von SKRAUP (Monatshefte f. Chemie **24**. 298; C. **1903**. II. 297) bestritten worden. Die bequemste Darst. des Merochinens ist die unter 4. genannte. Aus der methylalkoh. Lsg. scheidet sich das Merochinen auf Zusatz von Essigäther in farblosen Kristallen ab, die bei 223—224° unter Zers. schm. Ll. in W., swl. in k. A., kl. in Ä., Chlf. Die 10%ige wss. Lsg. zeigte $[\alpha]_D^{20} = +27{,}58°$. Chlorhydrat, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl$, Kristalle, sll. in W. und A., F. 146—148°. Au-Salz, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. ca. 142° (Zers.). — *Merochinenmethylester*, $C_{10}H_{17}O_2N$, wird aus Merochinen, $CH_3 \cdot OH$ und H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhalten, ist ölig, bildet aber ein kristallisiertes Chlorhydrat. — *Merochinenäthylester*, $C_{11}H_{19}O_2N$. B. aus Merochinen, absol. A. und HCl-Gas. Öl, bei 254—255° teilweise unzers. destillierbar. Chlorhydrat, $C_{11}H_{19}O_2N \cdot HCl$, Nadeln, F. 165°, l. in Chlf. Au-Salz, gelbe Nadeln, F. 102° (Zers.). Bromhydrat, Kristalle, F. 158°. — Beim Kochen von Merochinen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Acetylmerochinen*, $C_{11}H_{17}O_2N$, farblose Warzen oder Tafeln aus Ä., F. 110°, l. in W. Es besitzt schwach basische u. ausgeprägt saure Eigenschaften. Der *Äthylester des Acetylmerochinens*, $C_{13}H_{21}O_2N$, ist ölig. — *Nitrosomerochinen*, $C_9H_{14}O_2N_2$. B. aus Merochinen, $NaNO_2$-Lsg. und verd. H_2SO_4. Fast farblose Kristallmasse, F. 67°. Ca-Salz, $Ca(C_9H_{13}O_2N_2)_2 + 2H_2O$, farbloses Kristallpulver.

Der oxydative Abbau des Merochinens zu *Cincholoiponsäure* (s. Formel II.) u. Ameisensäure gelingt am besten, wenn man eine Lsg. von 4 g Merochinen in 50 g W. u. 6 g H_2SO_4 unter Eiskühlung innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden mit 500 ccm 2%iger $KMnO_4$-Lsg. versetzt. — Die Reduktion von Merochinen zu *Cincholoipon* (s. Formel III.) wird in folgender Weise ausgeführt: Man läßt 20 g Merochinen 8—14 Tage mit 200 ccm rauchender HJ (D. 1,96) stehen; dann versetzt man die Lsg. im

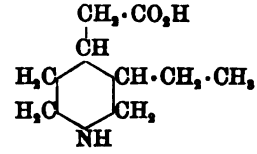
I.



II.



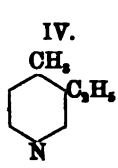
III.

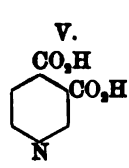


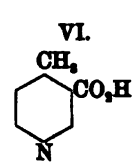
Kältegemisch portionsweise mit Zinkstaub und 100 ccm eiskaltem W. u. digeriert 2—3 Tage unter Kühlung. — Das *salzsaure Salz des Cincholoiponäthylesters* ist in Chlf. ll.; auf Zusatz von Essigäther fällt es in Kristallen, F. 158°, aus. — Die Überführung von Merochinen in *β-Äthyl-γ-methylpyridin* (sog. *β-Collidin*) (s. Formel IV.) verläuft befriedigend, wenn man 2 g Merochinen mit 12 ccm verd. HCl (1 Tl. HCl, D. 1,19, + 2 Tle. W.) und 13 g Sublimat 9 Stunden auf 250—260° erhitzt. Das *β*-Äthyl-*γ*-methylpyridin hat den Kp_{715}. 190—191°, das Pikrat schmilzt bei 148 bis 150°, das Au-Salz, $C_8H_{11}N \cdot HAuCl_4$, bei 140—141°, das Pt-Salz gegen 220°, das $HgCl_2$-Doppelsalz bei 105—106°. Durch Erwärmen mit $KMnO_4$-Lsg. wurde die Base oxydiert wobei Cinchomeronsäure (s. Formel V.) und Homonikotinsäure (siehe Formel VI.) erhalten wurden.

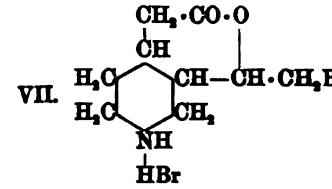
Versetzt man die wss. Lsg. von Merochinen mit Bromwasser bis zur eben beginnenden Ausscheidung eines Perbromids (welches man durch etwas SO_2 wieder

zersetzt), so erhält man beim Einengen *bromwasserstoffsaures Brommerochinen*, $C_9H_{14}O_2NBr \cdot HBr$ (F. 248—250°), dessen Konstitution durch Formel VII. ausgu-


IV.

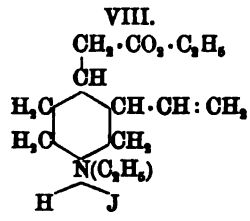

V.

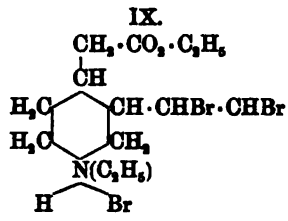

VI.

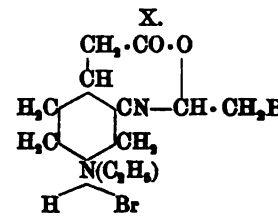

VII.

drücken ist. Dieses Salz ist identisch mit demjenigen, welches COMSTOCK und KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1992) durch Oxydation von Chinin u. Cinchonin mit Chromsäure und darauffolgende Behandlung der sirupösen Mutterlaugen der Chinin- und Cinchoninsäure mit Bromwasser erhalten hatten; dem Salze wurde damals die Formel $C_9H_{13}ONBr_2 \cdot {}^1/_2H_2O$ zugeschrieben, welche also jetzt durch $C_9H_{14}O_2NBr \cdot HBr$ zu ersetzen ist. — GRIMAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 575; C. 98. I. 782) hat bromwasserstoffsaures Brommerochinen nitrosiert und so ein *Nitrosamin* vom F. 87,5—88° erhalten. Vf. hat diese Verb. nach den Angaben von GRIMAUX dargestellt; sie hat die Zus. $C_9H_{13}O_3N_2Br$, schm. in reinem Zustande nach vorherigem Sintern bei 96°, ist in k. A., Ä., Lg. wl., in A., Bzl., Chlf. bedeutend leichter l., in k. Soda ist sie unl., in k., verd. NaOH und Barytwasser aber l., hat also Laktoncharakter. — Kocht man bromwasserstoffsaures Brommerochinen 24 Stdn. mit W. u. schüttelt dann mit AgCl, so erhält man beim Eindampfen der filtrierten Lsg. *salzsaures Oxymerochinen*, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl$, Nadeln aus (CH_3OH + Ä.), F. 208 bis 210°; das zugehörige Pt-Salz, $(C_9H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. gegen 240°, das Au-Salz gegen 184°. Das freie *Oxymerochinen* kristallisiert mit $1H_2O$ und schm. bei 254°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es acetyliert, das *Acetylderivat* wurde in Form des Au-Salzes, $C_{11}H_{17}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (Kristalle, F. ca. 214°), isoliert.

Durch Vermischen von 3 g Merochinenäthylester mit 2,4 g C_2H_5J wurde *jodwasserstoffsaurer N-Äthylmerochinenäthylester*, $C_{13}H_{24}O_2NJ$ (s. Formel VIII., Nadeln, F. 156—157°), dargestellt. Das entsprechende salzsaure Salz $C_{13}H_{24}O_2NCl$ bildet Prismen, F. 220—221°, ll. in W., A., das bromwasserstoffsaure Salz Kristalle, F. 194°. Aus letzterem Salz entsteht mit Br in Chlf. das *bromwasserstoffsaure N-Äthylmerochinenäthylesterdibromid*, $C_{13}H_{24}O_2NBr_3$ (s. Formel IX.), farblose Nadeln, F. 182°. Wird dieses durch Kochen mit sehr verd. HBr verseift, so entsteht *bromwasserstoffsaures N-Äthylbrommerochinen*, $C_{11}H_{19}O_2NBr_2$ (s. Formel X.), Nadeln, F. 218—220°.

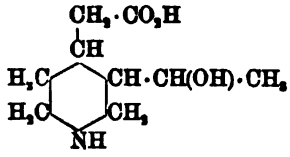

VIII.

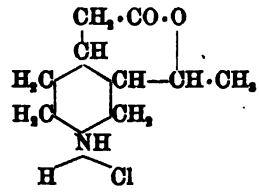

IX.


X.

Bei $1^1/_2$—2-stdg. Erhitzen von Merochinen mit 85%ig., wss. Arsensäurelösung auf 180—190° entsteht *Oxydihydromerochinen*, $C_9H_{17}O_2N$ (s. Formel XI.), farblose Prismen mit $2H_2O$, F. ca. 220°. Diese Verb. vereinigt sich mit Salzsäure zu *salzsaurem Merochinenlakton*, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl$ (s. Formel XII.), Kristalle, F. 255—256°, ll. in W., h. $CH_3 \cdot OH$, wl. in absol. A.; optisch-inaktiv; gibt mit Br + NaOH CBr_4,

mit J + NaOH CHJ_3, enthält also wohl eine CH_2-Gruppe. Das zugehörige Pt-Salz, $(C_9H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei 189—190°. Salze des Merochinenlaktons entstehen

XI. 

XII. 

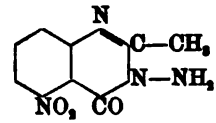
auch, wenn man Merochinen mit Halogenwasserstoffsäure auf 140—145° erhitzt. Daneben entsteht das linksdrehende Salz einer Base, welche von saurer $KMnO_4$-Lsg. sofort angegriffen wird, u. vielleicht Allo- oder β-Isomerochinen ist. (LIEBIGs Ann. **347**. 143—232. 28/5. [6/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) PRAGER.

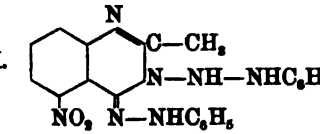
H. Fühner, *Ein physiologischer Beitrag zur Frage der Konstitution der Farbammoniumbasen.* Die Farbstoffe der Methylenblaugruppe und die Di- u. Triphenylmethanfarbstoffe besitzen nach HANTZSCH in freier Form die Konstitution von Ammoniumbasen mit dem Unterschiede, daſs die Basen der beiden letzten Gruppen unbeständig sind und schnell in Pseudobasen übergehen, die der ersteren dagegen sich als beständige Verbb. erweisen. — Die charakteristische physiologische Wrkg. methylierter Ammoniumverbb. ist die Curarewirkung. Ebenso wie die von POHL (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. **13**. 479) untersuchten Papaverinderivate, zeigen das *Cotarnin* und *Hydrastinin*, sowie das *Auramin*, *Malachitgrün* und *Methylviolett* (Kristallviolett) keine Curarewirkung. Die genannten Prodd. gehören zu den umlagerungsfähigen Ammoniumbasen. Dagegen besitzt das *Methylgrün*, dessen freie Ammoniumbase beständig sein muſs, typische Curarewirkung. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den HANTZSCHschen Anschauungen. — Beim *Methylenblau* fehlt die Curarewirkung; ihm kommt vielleicht die KEHRMANNsche orthochinoide Azthioniumformel und nicht die Ammoniumformel zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2437—38. 21/7. [30/6.] Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Marston Taylor Bogert und **Harvey Ambrose Seil**, *Untersuchungen über Chinazoline.* 15. Mitteilung. *Über ein 3-Aminochinazolin und das entsprechende 3,3'-Dichinazolyl aus 6-Nitroacetylanthranil und Hydrazinhydrat.* 6-Nitroacetylanthranil gibt mit Hydrazin analog wie mit primären Aminen (vgl. BOGERT u. SEIL, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1305; C. **1905**. II. 1802) ein Chinazolinderivat. Bei Überschuſs an Nitroacetylanthranil können beide NH_2-Gruppen des Hydrazins in gleicher Weise reagieren, so daſs ein Dichinazolyl gebildet wird.

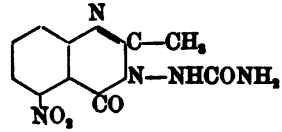
Experimenteller Teil. *2-Methyl-3-amino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_9H_8O_3N_4$ (I.). B. 6-Nitroacetylanthranil wird mit der ber. Menge 33%ig. Hydrazinhydratlsg. einige Minuten lang gekocht, die Lsg. fast zur Trockene verdampft und filtriert. Der Rückstand wird zuerst mit verd. Essigsäure gewaschen, dann einige Male mit W. und schlieſslich mit einem Gemisch aus A. und W. extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ein kleines Volumen eingedampft. Lange, farblose Prismen (aus verd. A.), F. 152—153° (korr.), l. in W., A., Aceton, wl. in Chlf., Bzl., fast unl. in Äther. Hydrochlorid, flache, glitzernde Platten (aus verd. HCl), F. 253—254° (korr.), unl. in W., l. in verd. HCl. Wird durch sd. W. nicht hydrolysiert. Pt-Salz, gelbe Platten, die nicht analysiert werden konnten, da sie immer durch etwas Pt verunreinigt sind. — Wird das Aminochinazolin in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, so entsteht *2-Methyl-3-diacetylamino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{13}H_{12}O_5N_4$. Lange Nadeln (aus A.), F. 233° (korr.), unl. in W., l. in

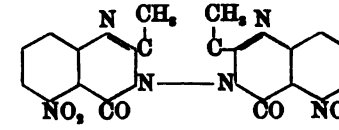
h. A., unl. in k. A. Verss., das Aminochinazolin zu bromieren, verliefen negativ. Dagegen entsteht glatt *Brom-2-methyl-3-diacetyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{13}H_{11}O_5N_4Br$, wenn eine Lsg. des Aminochinazolins in Essigsäureanhydrid bis zur Entfärbung mit einer Lsg. von Brom in Essigsäureanhydrid versetzt wird. Kleine, gelbe Kristalle (aus verd. A.), die bei 105° erweichen u. bei 110° (korr.) schmelzen. — Beim Kochen des Aminochinazolins mit Phenylhydrazin, direkt oder in essigsaurer Lsg., entsteht das *Phenylhydrazon des 2-Methyl-3-phenylhydrazino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolins*, $C_{21}H_{19}O_2N_7$ (II.). Grofse, glänzende Platten (aus A. und Tierkohle), F. 124—125° (korr.). — *2-Methyl-3-uramino-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{10}H_9O_4N_5$ (III.), kann aus dem Aminochinazolin u. Kaliumcyanat nicht

I. 

II. 

erhalten werden. Dagegen entsteht diese Verb., wenn Semicarbazin, analog wie Hydrazin, auf 6-Nitroacetylanthranil einwirkt. F. 236—264° (unkorr.). — Analog wurde aus 4-Nitroacetylanthranil *2-Methyl-3-uramino-7-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{10}H_9O_4N_5$, dargestellt. Krusten weifser, seidenglänzender Kristalle (aus Wasser),

III. 

IV. 

F. 266° (korr.). Verss., eine Schliefsung der Uraminoseitenkette zu einem neuen Trazinring herbeizuführen, verliefen negativ. Beim Kochen des Uraminochinazolins mit Essigsäureanhydrid entsteht *2-Methyl-3-diacetyluramino-7-nitro-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{14}H_{13}O_6N_5$. Weifse Kristalle; F. 229—230° (korr.).

2,2'-Dimethyl-5,5'-dinitro-4,4'-diketodihydrochinazolin, $C_{18}H_{12}O_6N_6$ (IV.). Bildung. 33%ig. Hydrazinhydratlsg. wird unter beständigem Rühren fein gepulvertem, überschüssigem 6-Nitroacetylanthranil zugesetzt und die Lsg. gelinde erwärmt. Das Reaktionsprod. bildet eine gelbe M., die mit verd. A. ausgekocht und dann mit verd. KOH gewaschen wird. Kleine, körnige Kristalle (aus A. + Aceton) F. 306°. Wird durch SS. und Alkalien nicht angegriffen und scheint kein Bromderivat zu geben. Dasselbe Dichinazolyl entsteht in schlechter Ausbeute, wenn das Aminochinazolin mit einem 2. Mol. des Acetylanthranils kondensiert wird. Beim Kochen des Dichinazolyls mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wird ein, wahrscheinlich 1 Mol. Essigsäureanhydrid enthaltendes *Additionsprodd.* gebildet. Kubische Kristalle, die bei 223° erweichen u. bei 228° (korr.) schmelzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 884—93. Juli. [April.] Columbia. Univ. HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

L. Hugounenq und **J. Galimard**, *Über die vom Ovalbumin herstammenden Diaminosäuren*. Bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 wurden gefunden 2,14% Arginin, 2,15% Lysin. Aus der Mutterlauge des Arginins konnte kein Histidin, sondern zwei neue Verbb. (eine durch Quecksilbersulfat fällbar, die andere nicht) isoliert werden. Die erste ist eine vollkommen weifse, in kleinen Nadeln kristallisierende Substanz, l. in W., unl. in A. Zus. $C_{11}H_{18}N_5O_4$, vielleicht eine Verb. von Arginin mit einer Aminosäure. Das durch Quecksilbersulfat nicht fällbare Prod. kristallisiert in Form des Chlorhydrats in kleinen, weifsen Prismen. Zus. $C_{10}H_{19}N_5O_6 \cdot 2HCl$, vielleicht eine Verb. des Arginins und der Asparaginsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 242—43. 23/7.*) RONA.

Physiologische Chemie.

H. Strunk, *Über den Latex der Kickxia (Funtumia) elastica.* Der Milchsaft der Kickxia elastica enthielt, je nachdem ob er durch Einschnitte in die Rinde 20 cm oder $2^1/_2$ m über dem Boden, oder durch Einschnitte an dünnen Zweigen 4 m über dem Boden, oder aus den Blattstielen gewonnen worden war: 49,09, 44,17, 35,38, 52,02% Trockenrückstand und 44,84, 35,94, 22,84, 44,94% Reinkautschuk. Die Trockensubstanz enthielt wiederum 91,48, 81,37, 64,57, 86,41% Reinkautschuk. Der Kautschukgehalt des Milchsaftes nimmt also mit der Höhe des Baumes ab. Die Eingeborenen Kameruns stellen den Kautschuk meistens in der Weise her, dafs sie den frisch gesammelten Latex mit $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volumen W. versetzen und dann in Tontöpfen kochen. Eine Koagulierung des Milchsaftes erfolgt aber auch ohne Kochen, wenn man den Latex in die fünffache Menge W. gießt (nicht umgekehrt) und kräftig rührt. Durch das Fällen des Kautschuks mit k. W. gelingt es übrigens nicht, die Eiweifsstoffe von dem Kautschuk zu trennen. Ein Zusatz von 0,1 und 0,5% Citronensäure und 0,25% Essigsäure beeinflufste das Gerinnen des Kautschuks nicht, ein solcher von 1 ccm 25%ig. HCl verhinderte das einheitliche Gerinnen beim Kochen, ein solcher von 3 ccm 32%ig. HCl beschleunigte es dagegen derart, dafs die Koagulation bereits bei 45—50° eintrat. Der so gewonnene Kautschuk neigte weniger zur Zers. als alle anderen gleichalterigen Proben.

Das aus dem Fällungsprozefs resultierende, verd. Serum enthielt pro 100 g Milchsaft 5,05 g Trockenrückstand mit 0,79% Asche. Das Serum reduzierte FEHLINGsche Lsg., und zwar zu verschiedenen Tageszeiten verschieden stark; die Reduktion war am stärksten, wenn der Latex an sonnigen Tagen in den Nachmittagsstunden gewonnen worden war. — Die D^{22}. des Latex betrug im Mittel 0,9961, der Trockenrückstand desselben im Mittel 46,88% mit 0,606% Asche. Letztere enthielt 7,82% CaO, 4,02% P_2O_5, 42,30% MgO und 17,05% K_2O. Der Harzgehalt des frischen Kautschuks betrug 5,31—7,41%; beim Weichwerden des Kautschuks nahm der Gehalt an Reinkautschuk ab, der Harzgehalt zu. Das Weichwerden ist durch Oxydationsvorgänge zu erklären. Die Anzapfung der Kickxiabäume sollte durch möglichst lange, senkrechte Schnitte vorgenommen werden. Der Beweis dafür, dafs der Milchsaft noch keinen eigentlichen Kautschuk enthält, sondern dafs derselbe erst durch Polymerisation eines öligen Diterpens entsteht, konnte vom Vf. bei der Kickxia elastica nicht erbracht werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 214—26. [7/6.*] Victoria [Kamerun].) DÜSTERBEHN.

Kohn-Abrest, *Über die Cyanwasserstoff entwickelnden Stoffe des Phaseolus lunatus.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 586; C. **1906**. I. 1273.) Vf. isolierte aus 1500 g Javaerbsen ca. 5 g eines kristallinischen Prod., welches durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester in 3 Fraktionen vom F. 132—134°, 125—129° und 118—119° zerlegt werden konnte. Die letztere Fraktion war stärker gefärbt als die beiden ersteren. Der erstere Körper von der Zus. $C_{10}H_{19}O_6N$ bestand aus mkr. Nadeln, der zweite von der Zus. $C_9H_{16}O_6N$ aus mkr. tafelförmigen Kristallen. Diese 3 Körper, von denen jeder wieder ein Gemisch vorstellen dürfte, sind ll. in W., l. in A., Holzgeist, Essigester, swl. in Ä., wl. in Chlf. und PAe.; sie werden durch HCl, H_2SO_4 und ein aus den Javaerbsen auf übliche Weise erhältliches Enzym in HCN und Glucose gespalten. HCl entwickelt aus dem ersten Körper 8,3, aus dem zweiten 8,6, aus dem dritten 7,3% HCN.

Das *Enzym der Javaerbsen* ist in W. mäfsig l. zu einer gegen Lakmus neutral

reagierenden, Helianthin gelb färbenden Fl.; es wird durch Kochen der wss. Lsg. zerstört, durch trockenes Erhitzen auf 122° in seiner Wrkg. nur geschwächt. Das Enzym wirkt auf H_2O_2 weit energischer als Emulsin und zersetzt Amygdalin nur sehr langsam, während Emulsin andererseits auf die Glucoside der Javaerbsen ohne Wrkg. zu sein scheint. Die Wrkg. des Enzyms auf die Phaseolusglucoside ist anscheinend mehr eine verseifende als eine rein katalytische. — Eine B. von Aceton, wie sie von DUNSTAN und HENRY bei der Zers. des Phaseolunatins durch HCl beobachtet worden ist, konnte Vf. nicht bemerken, dagegen stellte er nach der Zers. der Glucoside die Ggw. geringer Mengen von A. fest. — In den Javaerbsen existieren also zahlreiche, Cyanwasserstoff abspaltende Glucoside, vermutlich ebenso viele, als es Varietäten von Phaseolus lunatus gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 182—84. [16/7.*l.) DÜSTERBEHN.

E. Vahlen, *Clavin, ein neuer Mutterkornbestandteil.* Vf. ist es gelungen, aus dem Mutterkorn eine einheitliche, chemisch reine Substanz, das *Clavin*, darzustellen, die befähigt ist, die Gebärmutter zur Kontraktion anzuregen, während sie der gangrän- u. der krampferzeugenden Wrkgg. völlig entbehrt. Zur Darst. des Clavins wird der wss. Mutterkornauszug mit heifsgesättigter Barytlsg. gefällt, das Filtrat nach Entfernung des Baryts mit CO_2 zum Sirup eingedampft und der Rückstand mit h. A. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wird bis zur beginnenden Kristallisation vorsichtig verdunstet; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer Kristallmasse, die aus h. A. umkristallisiert werden kann. Als das günstigste Verhältnis von A. und W. beim Verf. erwies sich ein A. von 75 Vol.-%. Die Ausbeute an Clavin beträgt einige Gramm pro Kilo Mutterkorn. — Clavin ist eine N-haltige, in W. ll. Substanz; wss. Lsg. reagiert neutral und wird weder durch Ätzalkalien, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt; in absol. A. in der Kälte kaum, in der Hitze wl. In verd. A. um so leichter l., je verd. der A. ist. Unl. in Ä., Essigäther, PAe. — Kristalle, sehr leicht aus h. A. von 75 Vol.-%, bilden beim raschen Abkühlen mehrere Millimeter lange Nadeln, beim langsamen perlmutterglänzende Blättchen, aus zarten, rhombischen Tafeln zusammengesetzt. Im zugeschmolzenen Kapillarrohr F. 262 bis 263°. Vorsichtig erhitzt, sublimiert es; das Sublimat ist aus zarten, oft sternförmig vereinigten Prismen zusammengesetzt. Zus. $C_{11}H_{22}O_4N_2$. Mol.-Gew. (Best. in Eg.) 247,5. In wss. Lsg. ist das Clavin in zwei Bestandteile von annähernd gleicher Molekulargröfse gespalten. Das Clavin läfst sich, durch Versetzen der wss. Lsg. mit Kupferhydroxyd oder mit einer Kupferacetatlsg., leicht in zwei N-haltige SS. zerlegen, von denen die eine ein l., die andere ein unl. Kupfersalz gibt. Beide Kupfersalze sind kristallisierbar. — Die wss. Clavinlsg. hat einen faden Geschmack, wird durch die Alkaloidreagenzien nicht gefällt. Clavin ist in Ätzalkalilaugen, wie in Mineralsäuren viel leichter l. als in W. — Verdampft man es mit verd. HCl zur Trockne, so entstehen zarte Prismen des Chlorhydrats. Wird durch wiederholtes Lösen in absol. A. und Fällen mit Ä. umkristallisiert. Zus.: $C_{11}H_{22}O_4N_2 \cdot 2HCl$. Ist in W. viel leichter als Clavin l. Die Allgemeinwrkgg. des Clavins sind äufserst gering (cf. Original), hingegen zeigen Tierverss. wie Beobachtungen an Menschen, dafs es eine spezifische Wrkg. auf den Uterus besitzt, den es zu mehr oder weniger heftigen Kontraktionen anregt. Angewendet wurden bisher Gaben von 0,02 g subkutan (oder in Tabletten), Steigerung der Dosis ist wohl unbedenklich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 131—63. 26/7. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) RONA.

W. Zopf, *Zur Kenntnis der Sekrete der Farne. I. Drüsensekrete von Gold- und Silberfarnen.* Um die bisher widersprechenden Ansichten über die Natur der genannten Sekrete zu klären, hat Vf. die durch momentanes Eintauchen der Farnwedel in Ä. gel. Stoffe untersucht und gefunden: Bei den Goldfarnen, Gymno-

gramme chrysophylla Kaulf. u. G. sulphurea Desv., wurde im Rückstand des äth. Auszuges neben einem bei 63—64° schm. neutralen und farblosen Wachs, das möglicherweise auch von den Epidermiszellen abgeschieden sein kann, ein aromatisch riechender, chromroter Körper von der Zus. $C_{16}H_{18}O_6$ nachgewiesen, den Vf. *Gymnogrammen* nennt, und der sich durch Lsg. in wenig sd. Bzl. isolieren läßt. Rote, plattenförmige, wahrscheinlich monokline (Busz) Prismen aus Ä., die starken Pleochroismus zeigen. F. 159°. Unl. in W., swl. in k. Ä., Chlf., Bzl., ll. in k. Aceton und A. Optisch inaktiv. Wird von wss. Sodalsg., NH_3 und KOH unter Zers. gel. Kons. H_2SO_4 löst mit intensiv goldgelber Farbe. Reagiert in alkoh. Lsg. neutral, wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot bis braunrot und durch Kochen mit absolutem A. unter B. von farblosem *Gymnogrammidin* zers., das lange feine Nadeln vom F. 114—115° aus h. 70%ig. A. bildet, geruchlos u. in schwachem A. ll. ist. Aus dem Silberfarn, Gymnogramme calomelanos Klfs., wurde ein farbloser, schwach kampferartig riechender Körper, *Calomelanen*, $C_{20}H_{32}O_6$, isoliert. Nädelchen aus h. Bzl. vom F. 141—142°. Swl. in PAe. und Bzl., ll. in Ä. u. A. Rötet in alkoh. Lsg. Lakmuspapier nicht, wird von kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe gel. und durch Spuren von Eisenchlorid rot bis rotbraun. Wird durch sd. W. gespalten unter B. eines flüchtigen, ebenfalls kampferartig riechenden, nicht näher untersuchten Prod. Demnach gehören Gymnogrammen und Calomelanen nicht zu den echten Fetten und auch nicht zu den Harzen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 264—72. 27/6. [24/5.] Münster. Bot. Inst. d. Univ.) MACH.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Fortsetzung von S. 136.) Euphorbiaceen: (Forts.). — Hura crepitans L. var. genuina Müll.-Arg.: Die Samenkerne enthalten ohne Zweifel ein Toxalbumin. Der Milchsaft, D^{22}. 1,0655, lieferte 11,01% Trockenrückstand und 1,833% Asche; die Trockensubstanz, welche unter Entw. stark reizender, kotähnlich riechender Dämpfe verbrennt, enthielt 0,2% kristallinisches Hurin. Der Saft lieferte 0,537% einer guttaperchaähnlichen Substanz, 0,58% kristallinisches Harz, 8,0% α-Harz, 1,9% β-Harz, 0,2% Fett, aber keinen Kautschuk.

Dalechampia Peckoltiana Müll.-Arg.: Die Pflanze enthielt 55,0% W., 13,75% Asche, 0,005% einer kristallinischen Substanz, 0,222% Dalechamptannoid, 1,45% Fett, F. 36°, 1,0% Harz, 1,333% Harzsäure.

Euphorbia prunifolia var. genuina Müll.-Arg.: Die Pflanze enthielt 83,75% W., 3,75% Asche, 0,083% amorphen Bitterstoff, 0,63% Kautschuk, 0,828% Harz, 0,125% α-Harzsäure, 0,332% β-Harzsäure.

Euphorbia Tiracalli L.: Der Milchsaft, D^{26}. 1,0438, enthielt 67,0% W., 3,996% Asche, 3,996% einer kristallinischen Substanz, 4,737% α-Harz, 18,048% β-Harz, 1,76% Kautschuk.

Pedilanthus retusus Bth.: Stengel und Blätter enthielten 85% W., 3,75% Asche, 0,01% einer kristallinischen Substanz, 0,12% Fett, 0,866% Harz, 0,570% Harzsäure. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 231—48. Rio) DÜSTERBEHN.

B. Gosio, *Über die Möglichkeit, Arsen in den Früchten einiger Pflanzen anzuhäufen.* Vorläufige Mitteilung. Nach Vorverss. mit *Mais* u. *Bohnen* hat Vf. auf eine *Kürbisart*, Cucurbita pepo, varietas verrucosa, forma aurantiaca, ganz verdd. Arsenlsgg., zunächst 1:100000, dann nach 4 Wochen 1:10000, einwirken lassen. Sowohl Blätter wie Blüten u. endlich auch die Früchte gaben positive biologische Rk. auf Arsen, das sich am stärksten in den Früchten fand, und zwar zu etwa 0,0041% As. Danach vermögen also Pflanzen beim Benetzen mit verdd. As-Lsgg. dasselbe in ihren Früchten anzuhäufen. Vf. hofft, auf diese Weise das für medizinischen Gebrauch bestimmte As in eine wirksamere Form zu bringen, u. erwähnt

noch zum Schluſs, daſs er ähnliche Verss. auch mit Erfolg zu Anreicherung von *Eiern* an As gemacht hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 730—31. 17/6. Rom. Mikrobiolog. Lab. des öffent. Ges.-Amt.) ROTH-Cöthen.

E. Schulze, *Über den Abbau und den Aufbau organischer Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* Eine zusammenfassende Darst. der vom Vf. u. seinen Mitarbeitern bisher erhaltenen Forschungsergebnisse, soweit sie sich beziehen auf den Abbau der *Eiweiſsstoffe* und der primären *Eiweiſszersetzungsprodd.*, sowie die B. von *Asparagin* und *Glutamin* in den Keimpflanzen, die Verwendung dieser beiden Verbb. zur Eiweiſsbildung, auf die B. von *Ricinin* in Keimpflanzen von Ricinus communis, die den Vf. zu Bemerkungen über die Entstehung von *Alkaloiden* veranlaſsen, auf den Abbau phosphorhaltiger N-Verbb. (*Lecithin*) in den Keimpflanzen, und den Abbau von Eiweiſsstoffen in Pflanzen, die sich nicht im Keimungsstadium befinden. Vf. behandelt schlieſslich die Frage, in welcher Weise sich die Eiweiſsstoffe in der Pflanze bilden. (Landw. Jahrbb. **35**. 621—66. 9/7.) MACH.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure.* Aus der zum Teil schon veröffentlichten Arbeit (Z. f. Elektroch. **11**. 745; C. **1905**. II. 1609) ist nachzutragen: 1. Bei den Systemen CO und W., sowie CO, H_2 und W. konnte nach längerer Einw. der stillen elektrischen Entladung als weiteres Reaktionsprod. *Glykolaldehyd*, das nach FENTON leicht in höhere Zucker übergeht, nachgewiesen werden. — 2. Acetaldehyd und W. gibt CO und CH_4, das durch weitere Zers. H_2 liefert. CO reagiert zum Teil mit W. und bildet CO_2, H_2, bezw. HCOOH, auch CH_2O tritt auf. — 3. Der bei dem System A., CO_2 und W. gewonnene Zucker hat sich als *β-Akrose* erwiesen, die jedoch erst sekundär aus Glykolaldehyd entsteht. Letzteres wird auch erhalten, wenn CO_2 durch CO ersetzt wird. Ebenso ist wss. Acetaldehyd zur B. von Glykolaldehyd befähigt. — 4. Bei Essigsäure und W. werden in Abhängigkeit von der Konzentration schwankende, aber etwa gleich groſse Mengen von CH_4 und CO_2 gebildet, daneben CO und H_2, die in Ggw. von viel W. Hauptprodd. werden. — 5. Aus Methan und W. entsteht neben höheren KW-stoffen und H_2 stets CO (Umkehrung des ursprünglich die B. von CH_4 veranlassenden Vorganges: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$). In Ggw. von CO_2 ist die Zers. hauptsächlich die in CO und H_2.

Vf. berichtet des weiteren über die bei seinen Verss. ermittelten quantitativen Umsetzungsverhältnisse und erörtert schlieſslich eingehend die Übertragbarkeit der von ihm erhaltenen Resultate auf biologische Vorgänge (Assimilation des CO_2 und Kohlehydratabbau). (Landw. Jahrbb. **35**. 541—78. 9/7. Bonn. Chem. Inst. der landw. Akad.) MACH.

A. Möller, *Mykorhizen und Stickstoffernährung.* Vf. hat wie bei früheren Verss. mit der gemeinen Kiefer und der Eiche (Zeitschr. f. Jagd- u. Forstwesen **1903**. Heft 5) auch bei der Bergkiefer, die sich in humusfreien, alle Nährstoffe auſser N enthaltenden Nährmedien gut entwickeln kann, gefunden, daſs die Mykorhizen nicht im Stande sind, die N-Versorgung der Pflanze zu bewirken. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 230—33. 27/6. [15/5.] Eberswalde. Mykol. Lab. d. Forstakad.) MACH.

Engel und **Plaut**, *Art und Menge des Fettes in der Nahrung stillender Frauen und die Wirkung seiner Entziehung auf das Milchfett.* Die Unterss. beweisen, daſs man für eine stillende Frau den Fettgehalt der Nahrung nicht unter ein bestimmtes Minimum gehen lassen darf, falls man nicht die Qualität des Sekrets gefährden will. Übermäſsige Steigerung des Fettgehalts ist insofern ohne Zweck, als sich hierdurch der Fettgehalt der Milch, wenn überhaupt, so doch nur in sehr engen

Grenzen erhöhen läfst, oftmals aber ein Nachlassen der Sekretion herbeigeführt werden kann. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1158—60. 12/6. Dresden. Säuglingsheim.) PROSKAUER.

A. Jodlbauer und **H. v. Tappeiner**, *Über die Wirkung des Lichtes auf Fermente (Invertin) bei Sauerstoffabwesenheit.* Die früheren Unterss. über die Schädigung des Invertins durch Sonnenlicht, das durch Glas filtriert, demnach frei von ultravioletten Strahlen war (Arch. f. klin. Med. **85**. 386; C. **1906**. I. 487), wurden auf das gesamte Licht (sichtbares + ultraviolettes) ausgedehnt, indem Vff. Quarzgefäfse benutzten. Eine quantitativ bestimmbare Schädigung des Invertins zeigte sich nunmehr auch in den Belichtungsgefäfsen, die mit H, N oder CO_2 gefüllt waren. Die Gase wurden aufser der üblichen Waschung vorher zur Absorption eventuell vorhandener O-Spuren über glühende Cu-Spiralen geleitet. Die Schädigung blieb unverändert bestehen, wenn sich in den Belichtungsgefäfsen während der Belichtung O-absorbierende Mittel, wie $NaHSO_3$ oder Phosphor, befanden. Kontrollverss. im Dunkeln ergaben, dafs diese Stoffe in der angewandten Menge das Invertin nicht schädigend beeinflussen. Die schädigende Wrkg. des Lichtes in O-freier Atmosphäre wird durch Zusatz von fluoreszierenden Stoffen (Eosin, dichloranthracendisulfosaures Na) zur Fermentlsg. nicht beschleunigt, in sehr bemerkenswertem Gegensatz zum Verhalten bei Ggw. von O, wo eine Beschleunigung der Lichtwrkg. um das Vielfache statthat. (Münch. med. Wchschr. **53**. 653. München. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Walther Hausmann, *Zur Kenntnis der Arsengewöhnung.* Befolgt man bei Hunden genau den Modus der Arsengewöhnung der Arsenikesser, so läfst sich auch bei ihnen eine erhebliche Giftgewöhnung erreichen. Der Arsenik wurde bei Beginn der Arsenfütterung zu 70—80% im Kote ausgeschieden. Nach längerer Dauer der Arsenfütterung nahm die im Kot ausgeschiedene Menge ab und sank bis auf 29,5% der verabreichten Arsenikmenge. Die Ausscheidung des Arseniks im Harn blieb unverändert zwischen 3—5%. Auch nach jahrelanger Arsengewöhnung treten bei plötzlicher Entziehung nie irgend welche Abstinenzerscheinungen bei gesunden Tieren auf. (PFLÜGERs Arch. **113**. 327—40. 23/7. Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) ABDERHALDEN.

Arthur F. Hertz, *Über Filtration durch tierische Membranen und den Salzgehalt des Blutes, verglichen mit dem anderer seröser Flüssigkeiten.* Die Verss. zeigen, dafs es eine Filtration durch tierische Membranen gibt (vgl. FILEHNE u. BIBERFELD, PFLÜGERs Arch. **111**. 1; C. **1906**. I. 486). Der Eiweifsgehalt von Lsgg. nimmt bei der Filtration durch tierische Membranen ab. Der Salzgehalt von eiweifsfreien wie von eiweifshaltigen Salzlsgg. bleibt bei der Filtration durch tierische Membranen unverändert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 347—64. 21/7. [13/6.] München. Mediz. Klinik.) RONA.

Ludwig Pincussohn, *Die Wirkung des Kaffees und des Kakaos auf die Magensaftsekretion.* Die stärkste Sekretion tritt bei Kaffee und fettarmem Kakao, als den Stoffen, die zugleich das Alkaloid in konzentriertester Form enthalten, ein; bedeutend ist diese Wrkg. durch das Fett des fettreichen Kakaos abgeschwächt. Malzkaffee steht dem echten Kaffee nur wenig nach und dürfte darum wohl als Ersatz dafür gelten können. Im Gegensatz zu der Kaffeewrkg. beansprucht die hemmende Wrkg. des Tees ein ganz besonderes Interesse. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1248—49. 26/6. Berlin. Experim.-biolog. Abtlg. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

F. Umber und **Th. Brugsch**, *Über die Fettverdauung im Magendarmkanal mit besonderer Berücksichtigung der Fettspaltung.* Vff. unterzogen die Prefssäfte der-

jenigen Organe, die zu der Darmverdauung in Beziehung stehen, einer vergleichenden Prüfung ihrer fettspaltenden Eigenschaften gegenüber einer natürlichen Fettemulsion (Eigelbaufschwemmung) und fanden, dafs sämtliche untersuchte Prefssäfte (die des Pankreas, der Leber, der Dünndarmschleimhaut, der Milz), wie das Blut und die Galle (vom Hund) an sich beträchtlich Fette zerspalten können. Die höchsten Werte der Fettspaltung überhaupt erreichten Vff. durch Kombination von Pankreas- und Milzsaft. Es liefsen sich aber auch deutliche Hemmungsvorgänge der fermentativen Fettspaltung durch bestimmte Kombinationen beobachten, so z. B. Pankreassaft u. Blut oder Pankreas- und Darmmucosasaft beim nüchternen Tier. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 164—78. 20/7. Altona. Innere Abt. des städt. Krankenhauses.) RONA.

R. Magnus, *Die Wirkung synthetischer Gallensäuren auf die pankreatische Fettspaltung.* Die Natriumsalze synthetisch dargestellter Gallensäuren (vgl. BONDI und MÜLLER, Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 499; C. **1906**. I. 1733) verstärken die Wrkg. der Pankreaslipase in kräftigster Weise. Aus diesem Befunde folgt, dafs die verstärkende Wrkg. der Galle auf die Fettspaltung durch Pankreassaft auf ihrem Gehalt an gallensauren Alkalien beruht. Die Gallensalze sind jedoch keine allgemeinen Aktivatoren für alle Arten fermentativer Fettspaltung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 376—79. 21/7. [26/6.] Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) RONA.

Vandeweyer u. Wybauw, *Über die Wirkung der Stahlwässer auf den Stoffwechsel.* Durch den Gebrauch von Stahlwässern (hier das W. der Quelle Pouhon du Prince de Condé in Spa mit 0,12 g $FeHCO_3$ i. l.) wurde die Resorption des N deutlich vermehrt; das gleiche gilt für die Kohlehydrate. Die Fette wurden schlechter resorbiert. Unter dem Einflusse des Stahlwassers entstand eine deutliche Zunahme des Eiweifszerfalles. Im Verhältnis zum Gesammt-N wurde weniger Harnsäure ausgeschieden. Die Stahlwässer üben demnach eine wichtige Wrkg. auf den Stoffwechsel aus. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1152—53. 12/6. Brüssel. Inst. Solvan f. Physiol.) PROSKAUER.

A. Durig, *Beiträge zur Physiologie des Menschen im Hochgebirge. II. Mitteilung.* Die ausgedehnten Unterss. umfassen Fragen des Stoffwechsels im Hochgebirge und vor allem des Gasaustausches. (PFLÜGERs Arch. **113**. 213—316. 23/7. Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) ABDERHALDEN.

Charles Bolton, *Über die physiologische Wirkung des jüngst entdeckten afrikanischen Pfeilgiftes.* Das aus Ghasi (Gongola-Flufs, Nordnigeria) erhaltene Gift, eine im frischen Zustande halbflüssige, schwarze, zähe Substanz, wahrscheinlich der Saft einer Feigenart, lähmt die willkürlichen Muskeln und ruft den Tod durch direkte Wrkg. auf den Herzmuskel hervor. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 13—50. 23/7. [5/4.*] London. Patholog. Lab. Univ.-College.) RONA.

A. Imbert u. H. Marquès, *Färbung der Kopfhaare und des Bartes durch X-Strahlen.* Schon fast weifs gewordene Haare pigmentieren sich allmählich unter dem Einflufs von X-Strahlen und erhalten eine Färbung, die etwas dunkler ist, als die ursprüngliche. Diese Erscheinung wurde bei einem 55jährigen Manne beobachtet, der zur Heilung von Lupus radiotherapeutisch behandelt wurde. Werden die Haare abgeschnitten, so wachsen sie wieder in der dunklen Farbe nach. Es handelt sich also um eine andauernde Wirkung der Strahlen, die durch die Haut hindurchgedrungen sind. Blonde Haare dunkeln ebenfalls etwas; doch läfst sich über den Mechanismus dieser Einw. noch nichts aussagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 192—93. [16/7.*].) SACKUR.

Ch. Bouchard und V. Balthazard, *Toxische Wirkung und Lokalisation der Radiumemanation.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1384; C. **1904**. II. 464.) Einführung eines 2 g radioaktives Bariumsulfat enthaltenden Kollodiumsackes (mit höchstens 5—6 mg Radiumsulfat) in die Peritonealhöhle von Meerschweinchen führte in 9—16 Tagen zum Tode. Die verschiedenen Organe enthalten verschiedene Emanationsmengen; besonders reich sind Lunge, Leber, Suprarenalkapsel. 5—6 Stdn. nach der subkutanen Injektion von 10 ccm eines Emanation enthaltenden Gases enthält der Organismus keine Emanation mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 198—200. 23/7.*) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Meyer, *Apparat für die Kultur von Bakterien bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, sowie zur Bestimmung der Sauerstoffmaxima der Bakterienspezies und der Tötungszeiten bei höheren Sauerstoffkonzentrationen.* Der hier sehr eingehend beschriebene App. soll u. a. zur Best. der Maxima der O-Konzentration für Sporenbildung u. Keimung, sowie des Wachstums der Bakterien u. Pilze dienen, welche neben den Minima (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 337; C. **1906**. I. 67) gute Kennzeichen für die Bakterienspezies abgeben können. (Centr.-Bl. f. Bakter.) u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 386—98. 19/5. Marburg.) PROSKAUER.

Carlo Foà, *Wirkung komprimierter Gase auf das Leben von Mikroorganismen und auf Fermente.* Vf. untersuchte die Wrkg. auf 2, 3, 4 u. 5 Atmosphären komprimierter Gase — O, H, CO_2 — auf B. subtilis, Saccharomyces invertens, Sarcina aurantiaca, B. typhi u. Saccharomyces cerevisiae. Während H von einem Druck von 4 Atmosphären, in Ggw. von O von n. Partialdruck keinerlei schädliche Wrkg. auf die Mikroorganismen, wie auf die Fermentwrkgg. ausübt, haben O und CO_2 eine hemmende Wrkg. auf die Entw. der Mikroorganismen, sind jedoch ohne schädliche Wrkg. auf Fermente u. Toxine. — Im Gegensatz zum Sauerstoff hemmt CO_2 von 4 Atmosphären die alkoh. Gärung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 53—58. [1/7.*] Turin. Physiolog. Inst.) RONA.

B. Gosio, *Über fermentative Produktion von Cumarinen in der Entwicklung einiger Hyphomyceten.* Die Fähigkeit der Umwandlung der Fettreihe im Körper der aromatischen Reihe ist bei den Hyphomyceten genügend verbreitet; sie zeigen nicht bloſs die Penicillium-, sondern auch die Aspergillusarten. Bei Kulturen dieser Pilze auf RAULINscher Fl. wird im Verlauf der Entw. derselben nicht bloſs die S. neutralisiert, sondern eine groſse Menge freies Alkali gebildet. Die vom Vf. angegebenen Farbenrkk. (cf. Original) weisen mit groſser Wahrscheinlichkeit auf die Ggw. von Cumarinen hin, die auf Kosten der Kohlenhydrate während der Entwicklung der Pilze gebildet worden sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 59—62. [1/7.*] Laboratorio bakteriolog. della Sanità pubblica.) RONA.

Basilius Malenković, *Über die Ernährung holzzerstörender Pilze.* Um echte holzzerstörende Pilze von anderen Pilzen zu unterscheiden, ist die Reinkultur erforderlich. Vf. berichtet über Nährboden u. Ernährungsprodd. des *Merulius lacrimans* u. *Coniophora cerebella* (*Corticium putaneum*). Der letztere Pilz vermag fast alle aus Holz isolierbaren Stoffe zu verzehren; esterartige Verbb. müssen vorher durch „*lignolytische*“ *Enzyme* gespalten werden. Ausnahmslos für alle Holzzerstörer kann gelten, daſs mehr Holzsubstanz von ihnen gespalten wird, als zur Nahrung benötigt wird. Unter natürlichen Verhältnissen wird niemals durch einen Holz-

zerstörer allein alles Verzehrbare verzehrt, es bleiben stets viel Nährstoffe zurück. Die Wahrscheinlichkeit, dafs irgend ein Bestandteil des Holzes vollständig für Nahrungszwecke verwertet wird und quantitativ verschwindet, ist geradezu ausgeschlossen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 405—16. 19/5. Wien.) PROSKAUER.

Otto Rahn, *Ein Paraffin zersetzender Schimmelpils.* Bei Unterss. über die Frage, ob die Zersetzbarkeit der Fettsäuren durch Mikroorganismen lediglich auf der COOH-Gruppe beruhe, wurde eine Penicilliumart gefunden, welche ein kräftiges Paraffinzersetzungsvermögen besafs. Die dabei gebildeten Prodd. werden nicht angeführt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 382—84. 19/5. Göttingen. Milchwirtsch. Lab. des landw. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Nörner, *Empfindlichkeit der Milch gegen Gerüche.* Die Milch nimmt sehr leicht Gerüche auf. Vf. berichtet über einige Fälle, wo die Milch widerlichen Geruch und Geschmack annahm nur dadurch, dafs Kühe an Kadavern vorbeigegangen waren oder in der Nähe eine Fabrik zur Herst. von Fischtran aus Fischabfällen lag. Unter Umständen kann die Ursache in der betreffenden Tieren selbst liegen, da einmal durch innerliche Eingabe eines auf das Blut wirkenden Mittels der schlechte Geschmack verschwand. (Nach Bayr. Molkereizeitung aus Milch-Ztg. **35**. 279. 16/6.) BLOCH.

Ferdinand Jean, *Notis über Karite-Butter.* Neuerdings wird in England ein Pflanzenfett eingeführt, welches hauptsächlich zur Butterverfälschung dient. Dasselbe stammt von dem Butterbaum Bassia butyracea, welcher im Himalaya heimisch ist und sich an den subtropischen Gestaden Afrikas findet. Die Früchte dieses Baumes enthalten einen öligen Kern, aus welchem eine weifse, fast geruchlose Butter von folgender Zus. hergestellt werden kann: Oleorefraktometerzahl +18°, F. 30°, Titer der Fettsäuren 54,5°, freie SS. 0,009 KOH, VZ. 0,175 KOH, REICHERT-MEISSLsche Zahl 1,19 $^1/_{10}$-n. S., Jodzahl 19,75 p. 100, flüchtige SS.: Spuren. Fettsäuren (Methode RENARD) 11,09, F. 67,8°, Fettsäure der Kaliumsalze 3,855, F. 65,4°, MOUGNAUDsche Rk.: l. flüchtige S. 2,2, unl. flüchtige S. 0,5, Verhältniszahl beider 22,7. Karite-Butter enthält weder Capryl-, noch Capronsäure, gibt auch nicht, wie Kokosnufsbutter, Silberrk. Unl. Fettsäuren (HEHNERsche Zahl) 91,2 p. 100, Betrag an festen SS. 69,28, an fl. SS. 21,92. Gehalt an Glycerin 8,846. Verseifung: 100 Fettsäure gaben 210 harte Seife.

Eine Vermischung der Karite-Butter mit Kuhbutter bewirkt in letzterer Rechtsdrehung, Erniedrigung der Verseifungszahl, der REICHERT-MEISSLschen Zahl und der Silberrk. Erhöhung der HEHNERschen Zahl und der Zahlen nach MUNTZ-COUDON-MOUGNAUD. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 201—3. 15/6.) DITTRICH.

Leopold Nathan, Arthur Schmidt (Referent **Willy Fuchs**), *Über den Einfluſs der Metalle auf gärende Flüssigkeiten.* 4. Mitteilung. (Vgl. C. **1906**. I. 101.) Die vorliegende Abhandlung enthält die Verss. mit fertigem *Biere*, namentlich wurden die bei Metallberührung desselben auftretenden Trübungen berücksichtigt, deren Intensität durch eine Art Photometer bestimmt wurde. Die einzelnen Metalle, Legierungen und Metallpaare ordnen sich nach den dabei erlangten Resultaten in folgender von den giftigsten zu den weniger schädlichen abfallenden Reihe: Sn, Sn + Al, Sn + Cu, Fe, Sn + Zn, Nickelstahl, Zn, Fe + Cu, Ni, nickelplatierter Flufsstahl, Weifsblech, Sn + Pb, Zn + Cu, Ni + Cu. Vff. geben ferner die

Resultate hinsichtlich Geschmack und Nachweisung gel. Metalle an und kritisieren schliefslich die Angaben anderer Autoren, die über diese Frage gearbeitet haben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 482—88. 15/6. Zürich.) PROSKAUER.

E. Kayser u. **E. Manceau**, *Über das Zähewerden der Weine.* Weitere Verss. über das Zähewerden des Weines (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 725; C. **1906**. I. 1448), wobei namentlich die B. von Mannit, Essigsäure, Milchsäure und Spuren von höheren Säuren bei Lävulose enthaltenden Weinen (22,21 g im l) hervorzuheben ist. Glucose enthaltende Weine (34,09 g im l) lieferten Milchsäure und flüchtige Säuren; Saccharose im Wein (33,57 g im l) wird invertiert. Die hauptsächliche Nahrung der in Frage kommenden Mikroorganismen ist die Lävulose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 247—48. [23/7.*].) RONA.

C. von Wahl, *Über Verderber von Gemüsekonserven.* Vf. suchte die Frage zu beantworten, ob es spezifische Konserven- u. besonders Gemüsekonservenzerstörer gibt; ferner sollten die biologischen Eigenschaften dieser Bakterien studiert werden. Zu diesem Zwecke wurde eine grofse Anzahl verdorbener Konserven eigener Kochung, sowie aus Grofsbetrieben bakteriologisch untersucht. Aus den Karotten wurde der darin am häufigsten vorkommende *Bacillus daucarum* morphologisch u. kulturell näher studiert. Aus Erbsenkonserven kommt der *Bacillus aerobius* hier zur Beschreibung, aus Spargeln der *Bacillus asparagi*, *malakofaciens* und *destruens*, aus Bohnen der *Bacillus phaseoli*, aus Champignons der *Bacillus mesentericus vulgar. Flügge*, aus jungen Erbsen der *Bacillus pisi* und aus Trüffeln der *Bacillus tuberis*. Alle diese Organismen wurden besonders auf ihr Verhalten in Gemüsen geprüft. Die obige Frage läfst sich nach den Beobachtungen dahin beantworten, dafs eine Beschränkung der Flora auf bestimmte Gemüse oder Konserven nicht existiert, sondern dafs in Konserven verschiedener Herkunft gleiche Bakterienspezies vorkommen und schon bekannte in W. u. Erdboden lebende Bakterien mit resistenten Sporen das Verderben hervorrufen können. Vf. bespricht dann den Zusammenhang der Gasentw., des Auftretens von Geruchs- u. Farbstoffen mit den Bakterienbefunden u. die Ursache der Erscheinung, dafs nicht nur bei bestimmten Gemüsekonserven, sondern auch in gewissen Gegenden u. in manchen Jahren das Verderben von Konserven ganz unvermutet auftrete. Die Frage, ob dies etwa durch die verschiedene Resistenz der Sporen bedingt sei, und die Ursache der letzteren liefs sich trotz eingehender Verss. noch nicht endgültig beantworten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 489—511. 15/6.) PROSKAUER.

Eduard Hotter, *Die chemische Zusammensetzung steirischer Obstfrüchte.* Eingehende Unterss. der für die *Marmeladen*industrie in Betracht kommenden Obstfrüchte haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die Kernobstsorten: *Apfel*, *Birne*, *Quitte*, *Mispel*, *Speierling* (Sorbus domestica) geben linksdrehende Säfte mit erheblich mehr Lävulose als Dextrose. Die 3 ersten Früchte enthalten oft ziemlich viel Rohrzucker. Die Aschen sind reich an K_2O (48—53%), aber arm an Erdalkalien. — 2. Die Steinobstfrüchte: *Kirsche*, *Aprikose*, *Pfirsich*, *Zwetsche*, *Pflaume* enthalten fast immer mehr Dextrose als Lävulose. Die Süfs- und Sauerkirschen liefern linksdrehende, die Marillen, Pfirsiche, Zwetschen und die meisten Pflaumensorten rechtsdrehende Säfte. Die Aschen des Fruchtfleisches haben fast die gleiche Zus. wie die des Kernobstes. — 3. Das Beerenobst: *Johannis-*, *Stachel-*, *Erd-*, *Him-*, *Brom-* und *Heidelbeere* liefern sämtlich linksdrehende Säfte, die an Lävulose reicher sind als an Dextrose. Das Verhältnis zwischen den Zuckerarten ist hier ein viel engeres und mitunter wie 1:1. Rohrzucker ist nur in geringen Mengen, zuweilen gar nicht vorhanden. Das Beerenobst ist durch-

schnittlich zuckerärmer und säurereicher als das Kern- und Steinobst. Die Aschen sind ärmer an K_2O, aber reicher an CaO, MgO und P_2O_5 als die des Kern- und Steinobstes. Bezüglich der zahlreichen Einzelanalysen s. Original. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **9**. 747—800. 9/7. Graz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Medizinische Chemie.

Julius Baer und **Leon Blum**, *Über den Abbau von Fettsäuren beim Diabetes mellitus.* Erste Mitteilung. Um die Quelle der Oxybuttersäure genauer zu studieren, stellten Vff. Verss. an zwei Fällen von Diabetes an, mit schwerer Form der Krankheit. Darreichung von *n. Valeriansäure* führte zu keiner Vermehrung der Oxybuttersäureausscheidung (Best. nach der Methode von MAGNUS LEVY). Nach früheren Angaben von LOEB u. SCHWARZ sind von den n. gesättigten Fettsäuren Buttersäure und Capronsäure Oxybuttersäure zu bilden befähigt. — Zur Prüfung des Verhaltens der Fettsäuren mit verzweigter Kette wurde zunächst gefunden, daſs die *Isobuttersäure* (Dimethylessigsäure, α-Methylpropionsäure) keine Vermehrung der Oxybuttersäure im Harn veranlaſste. Der Abbau der Isobuttersäure erfolgt unter Abspaltung einer CH_3-Gruppe und Entstehung von d-Milchsäure (Nachweis mittels des Zn-Salzes). Die *Isovaleriansäure* (β-Methylbuttersäure) erhöhte hingegen die Oxybuttersäureausscheidung aufs deutlichste (die Vermehrung betrug ca. 50% der theoretisch möglichen Menge Oxybuttersäure). Der Vorgang beim Abbau beider Säuren ist demnach der gleiche: Abspaltung der einen CH_3-Gruppe unter Eintritt einer OH-Gruppe an deren Stelle. Die *Äthylmethylessigsäure* (aus der Äthyläthylmalonsäure durch CO_2-Abspaltung bei 180° gewonnen. Kp. 170—175°) führte ebenfalls zu einer deutlichen Zunahme der Oxybuttersäure. Diese erfolgt nicht über die Äthylmalonsäure, ob über die Methylbernsteinsäure oder durch Abspaltung der in α-Stellung befindlichen CH_3-Gruppe wird noch untersucht. Einführung von *Leucin* vermehrte die Oxybuttersäureausscheidung bedeutend (ca. um 50% der theoretisch aus dem verfütterten Leucin möglichen Menge), womit die Frage nach der Entstehung dieser Säure aus dem Eiweiſs entschieden ist. — Die Frage, ob auch unter n. Umständen bei gesunden Menschen der Abbau des Eiweiſses u. verzweigter Fettsäuren über die Oxybuttersäure erfolgt, ist zurzeit nicht sicher zu entscheiden, doch läſst es sich zeigen, daſs auch bei gesunden Menschen in Kohlehydratkarenz solche Substanzen (Vers. mit *Isovaleriansäure;* cf. Original) eine Acetonkörpervermehrung hervorrufen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 89 bis 115. 20/7. Straſsburg. Med. Klinik.) RONA.

Georg Rosenfeld, *Studien über Organverfettungen.* I. Teil. *Experimentelle Untersuchungen über Herzverfettung.* (cf. Verh. d. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 38; C. **1906**. I. 692.) Unterss. am Herzfleisch des Hundes unter n. Verhältnissen wie bei Vergiftung mit Cantharidin, Chlf., A., Phlorhizin, Kalium bichr., Phosphor, Ol. Pulegii und bei Pankreasexstirpation. Die Skala der Verfettungsintensität entspricht ungefähr der erwähnten Reihe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 179—202. 20/7. Breslau.) RONA.

Schwenkenbecher u. **Inagaki**, *Über den Wassergehalt der Gewebe bei Infektionskrankheiten.* Das in der Nahrung in den Körper eingeführte W. wird vom Fiebernden in der Regel ebenso prompt wie vom Gesunden ausgeschieden. Der Wassergehalt des Körpers erfährt im Verlaufe zahlreicher Fieberkrankheiten eine mäſsige, relative Erhöhung, in erster Linie infolge der Kachexie. Die Gewebewässerung bei akuten Infektionskrankheiten betrifft primär die Zellen selbst. Ab-

solute Wasserretentionen finden sich bei akuten Infektionen nur in sehr schweren Fällen und selten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 203—22. 20/7. Strafsburg. Med. Klinik.) RONA.

Alberto Ascoli, *Zur Kenntnis der aktiven Substanz des Milzbrandserums.* Die Ergebnisse der Arbeit sind: Die Immunsubstanz des Milzbrandserums geht durch BERKEFELDsche Kerzen hindurch. Die aktive Substanz des Milzbrandserums wird nicht wie ein Amboceptor an die Milzbrandbacillen verankert. Beim Milzbrandserum vom Esel und der Ziege wird die Immunsubstanz zum gröfsten Teile in der Pseudoglobulinfraktion, bei der Ziege zum geringeren Teile auch in der Euglobulinfraktion wiedergefunden. Das wirksame Pseudoglobulin des Eselserums büfst in wss. Lsg. mit der Zeit seinen Schutzwert ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 315—30. 21/7. [11/6.] Mailand. Serotherapeutisches Inst.) RONA.

Agrikulturchemie.

Berthold Heinze, *Einiges über den Schwefelkohlenstoff, dessen Wirkung auf niedere pflanzliche Organismen, sowie seine Bedeutung für die Fruchtbarkeit des Bodens.* Diese zusammenfassende Darst. ist nach der einschlägigen Literatur unter Verwertung eigener Beobachtungen und Unterss. des Vfs. als vorläufige Mitteilung veröffentlicht. Vf. fafst seine Darlegungen über die Bedeutung des CS_2 für die gesamte N-Frage dahin zusammen, dafs mit einer anfänglichen Unterdrückung der Amid-N-Bildung (durch Fäulnisprozesse) und der Nitrifikation zunächst im Allgemeinen günstige Bedingungen für N-sammelnde Organismen (besonders für Azotobakter) geschaffen werden, und dafs späterhin durch eine im verstärkten Mafse einsetzende Umwandlung von Organismeneiweifs und anderen N-haltigen organischen Stoffen in NH_2- u. NH_3-Verbb., bezw. weiterhin durch eine um so lebhaftere und intensivere Salpeterbildung den angebauten Pflanzen eine ausreichende, gleichmäfsig zufliefsende, l. N-Quelle zur Verfügung steht. Durch die erörterte Bedeutung des CS_2 für den Boden findet nunmehr auch die Gründüngung mit Senf ihre Erklärung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 329—58. 19/5.) PROSK.

E. Gutzeit, *Einwirkung des Hederichs auf die Nitrifikation der Ackererde.* Die Schädigung der Kulturgewächse durch ein Unkraut, wie den Hederich, erfolgt nicht nur durch Beschränkung der allgemeinen Wachstumsfaktoren und der gesamten Nährstoffe, sondern unter Umständen auch durch Beeinflussung des Bakterienlebens im Ackerboden, so durch Störung der Nitrifikation durch CaO- oder Wasserentziehung. Das Auftreten des Hederichs kann durch einmalige Besprengung mit $FeSO_4$-Lsg., die ihn am Samentragen hindert, auf Jahre hinaus unterdrückt werden.

Die Methode der quantitativen Best. der Umsetzungsprodd. in Nährlsgg., die mit gröfseren Mengen Erde beimpft sind, besitzt eine grofse Zuverlässigkeit und Genauigkeit für die Lsg. agrikulturbakteriologischer Fragen. Die Anwendung von Erdextrakt als Nährlsg. ist auch für die Nitrifikation derjenigen einer rein mineralischen Lsg. vorzuziehen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 358 bis 381. 19/5. Königsberg i/P. Abteil. f. Pflanzenkrankh. u. Bodenbakt. am Versuchsfelde d. Univ.) PROSKAUER.

J. Dumont, *Die Phosphorhuminverbindungen des Bodens.* Vf. hat die verschiedenen Absorptionsmöglichkeiten der Phosphate durch die Huminsubstanzen, insbesondere die Fällung der vorher in Alkalilauge gel. Huminsäure in Ggw. von Phosphorsäure- oder Phosphatlsgg. studiert u. folgendes gefunden. Die Phosphor-

huminverbb. des Bodens bilden sich entweder durch die absorbierende Wrkg. des Humus auf die l. Phosphate der Bodenwässer oder durch die Einw. dieser Phosphate auf die durch die chemische Energie der Ackererde entstandenen Alkalihumate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 186—89. [16/7.*].) DÜSTERBEHN.

Oscar Loew, *Kalkdüngung und Magnesiadüngung.* Vf. bespricht auf Grund der von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten Verss. (vgl. Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 583; C. **1905**. II. 412) die Wrkgg. eines CaO-, bezw. MgO-Überschusses oder -Mangels auf die Kulturpflanzen und erörtert unter besonderer Berücksichtigung der von MAKI und TANAKA (s. S. 548) angestellten Verss. die bei der Kalkung der *Böden* zu berücksichtigenden Umstände. (Landw. Jahrbb. **35**. 527—40. 9/7.) MACH.

H. Neubauer, *Lupinen.* Die vorliegende, zu den vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche veranlafsten Arbeiten über *Futtermittel* gehörige Monographie behandelt das Historische, die botanischen Merkmale der Pflanze, die kultivierten Varietäten, die chemische Zus. und die Bestandteile der Samen, ihre Giftwrkgg., die Entgiftungsverff. und ihren Wert, die Verdaulichkeit der Lupinenkörner, die bei der Verfütterung der Lupinen zu beobachtenden Mafsregeln und die mkr. Charakteristik der Samen. (Landw. Ver.-Stat. **64**. 253—97. 7/7. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

O. v. Spindler, *Analytische Wägungen.* Während es bei den meisten analytischen Wägungen, wo nur relative Gewichtsänderungen festzustellen sind, überflüssig ist, den Luftauftrieb zu berücksichtigen, darf man denselben absolut nicht vernachlässigen, wenn es sich um Best. von absoluten Gewichten oder um die Nachprüfung von Gewichten handelt. Vf. zeigt, wie eine solche Vernachlässigung bei der Vergleichung von Platin- und Messinggewichtssätzen, bei der Best. von spezifischen Gewichten und bei der Eichung von Büretten und Pipetten zu groben Fehlern führen kann. Auch beim Abwägen von Substanzen für Urtiterlsgg. sollte der Luftauftrieb berücksichtigt werden. Eine Schweizer Firma legt deshalb ihren analytischen Gewichtssätzen Tabellen bei, die den Luftauftrieb in mg für jedes Gewichtsstück angeben. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 489—91. 28/7. Zürich.) BRILL.

G. Köck, *Ein neuer Hefetriebkraftapparat.* Der App. besteht aus einem starkwandigen Kolben von 1 l Inhalt, in dem eine Mischung von 40 g feinem Weizenmehl und 400 ccm W. nach Vorwärmung auf 45° mit 10 g der zu prüfenden, mit einem Teil des W. verriebenen Hefe versetzt und bei 45° gehalten wird. Durch den von einer Verschlufsvorrichtung gehaltenen Kautschukstopfen des Kolbens geht ein einfaches Hg-Manometer, an dem der nach $^1/_2$, bezw. 3 Stdn. in der Gärflasche entstehende Druck in Bruchteilen von Atmosphären abgelesen werden kann. Der Stopfen trägt ferner ein Ventil, das zum Ablassen des Überdrucks nach beendetem Vers. dient. Der App., der von W. J. ROHRBECKs Nachfolger, Wien, hergestellt wird, hat sich besonders zur Unterscheidung von *Bier-* u. *Preßhefe* bewährt. Über die angestellten Verss. soll an anderer Stelle berichtet werden. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **9**. 801—5. 9/7.) MACH.

K. Friedrich, *Über einen Gastiegelofen für metallographische Untersuchungen.* Vf. beschreibt einen neuen, eigens für metallographische Unterss. geschaffenen Gastiegelofen, dessen Betrieb mit Leuchtgas unter Zuhilfenahme eines Gebläses

erfolgt. Der Ofenschacht aus Schamottemasse, von einem Blechmantel umkleidet, läfst sich auseinanderklappen. Durch Drehen eines vom Ofenschachte unabhängigen Halters für den Schmelztiegel kann nach Auseinanderklappen des Schachtes der Tiegel eingesetzt oder aus dem Ofen entfernt werden. An dem Halter ist auch das Thermoelementschutzrohr befestigt. Die vorbereitenden Arbeiten, wie Eintauchen des Elements, Befestigung des Schutzrohres, können aufserhalb des Ofens vorgenommen werden. Tiegel samt Schutzrohr und Element können mit einem Griff gleichzeitig ohne grofsen Zeitverlust aus dem Ofen entfernt werden. Will man den Tiegel in den hocherhitzten Ofen einsetzen, was bei der Herst. von Legierungen mit leicht flüchtigen Bestandteilen oft erwünscht ist, so kann man das Schutzrohr für das Element schon vorher in den Ofen ohne den Tiegel eindrehen und den Tiegel erst, wenn die erforderliche Temperatur erreicht ist, einbringen. Vf. konnte trotz sehr hoher Temperaturen ein Verklemmen der beweglichen Teile nicht wahrnehmen. Der Ofen ist auch lediglich für Tiegelschmelzungen zu verwenden und zu beziehen von CARL ISSEM, Berlin-Pankow. (Metallurgie **3**. Heft 7. 4 Seiten. Sep. v. Vf. Freiberg i./S. Metallograph. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

P. Weimarn, *Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten.* Der in Fig. 31 abgebildete App. besteht aus zwei Glascylindern *A* und *B*, die mittels des Röhrchens *C* aneinander angeschmolzen sind und in einen Thermostaten eingetaucht werden. In *A* kommt der zu untersuchende Körper, das Lösungsmittel bis zur Marke *M N* und der Rührer *D*. Ist das Lösungsgleichgewicht erreicht, so hebt man den Rührer *D* über das Flüssigkeitsniveau, schliefst sein offenes Ende *E* mit einem Kork zu und schiebt ihn wieder in die Fl. hinein. Hierdurch wird das Niveau derselben bis zur Marke M_1 N_1 gehoben u. sie fliefst durch das Röhrchen *C* und den Wattetampon *W* in das vorher abgewogene Aufnahmegefäfs *H*. Nach Füllung des Wägegläschens *H* wird es mit dem Glaspfropfen *L* verschlossen, aus dem Cylinder *B* herausgenommen u. gewogen. Nach Verdampfen der enthaltenen Fl. wird es abermals gewogen. Der App.

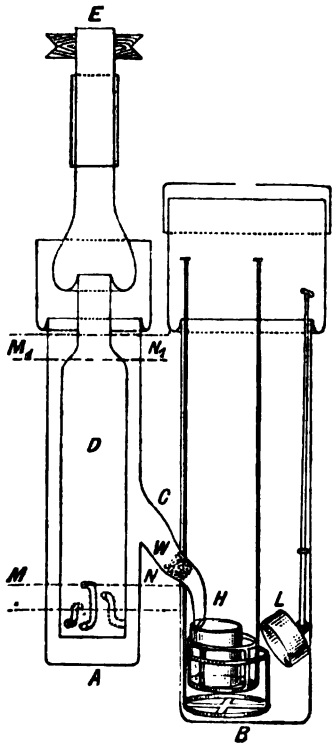


Fig. 31.

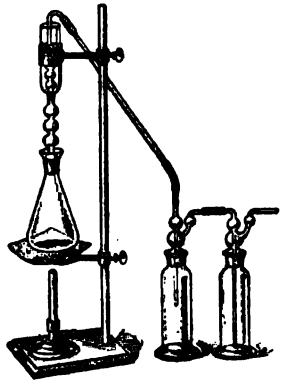


Fig. 32.

ist von A. EBERHARD in St. Petersburg zu beziehen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 228—34. 25/5. 1906. [Sept. 1903.] St. Petersburg. Lab. d. Berginst.) v. ZAWIDZKI.

v. **Nostitz**, *Apparat zur Bestimmung von Schwefel.* Der App., Fig. 32, ist hauptsächlich für Hüttenlaboratorien und solche Laboratorien bestimmt, in denen titrimetrische Schnellbestst. von Sulfidschwefel mittels KOH und Jodlösung in gröfserer Zahl auszuführen sind. Man schaltet hinter den App. zweckmäfsig eine leere Vorlage, deren Eintrittsrohr etwa 7 cm über dem Boden endigt, zur Kondensation mitgerissener Dämpfe. In den App. bringt man 5 g des zu untersuchenden Materials, füllt den Füllcylinder bis zum Rand mit HCl (1 : 1) und die zweite Vorlage mit 50 ccm KOH (100 g auf 1000 ccm H_2O), dichtet ab und läfst unter gelindem Lüften des Gasaustrittsrohres aus dem Füllcylinder so viel (100 ccm) Säure einfliefsen, bis der zurückbleibende Rest der Flüssigkeitssäule in der Vorlage das Gleichgewicht hält. Der Rest dient zur Abdichtung u. wird bei der nächsten Best. mitbenutzt. Man kocht und fängt den H_2S in der Lauge auf. Nach beendigter Auflsg. setzt man ihr 1 ccm Stärkelsg. zu, säuert mit 40—50 ccm H_2SO_4 (1 : 3) an und titriert mit Jodlsg. (7,9 g Jod + 20 g KJ + 1000 ccm H_2O) bis zur Blaufärbung. 1 ccm Jodlsg. entspricht 0,0022% S (in dieser Zahl ist der Korrektionsfaktor 1,1 enthalten, da das Verf. nur relative Genauigkeit zu erzielen hat). Dauer des Verf. 25 Minuten. — DRGM. — App. zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 460—61. 1/6.) BLOCH.

L. Fricke, *Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Eisen u. Stahl.* Mit nachstehendem App., Fig. 33, ist ein billigeres Arbeiten möglich, als mit den

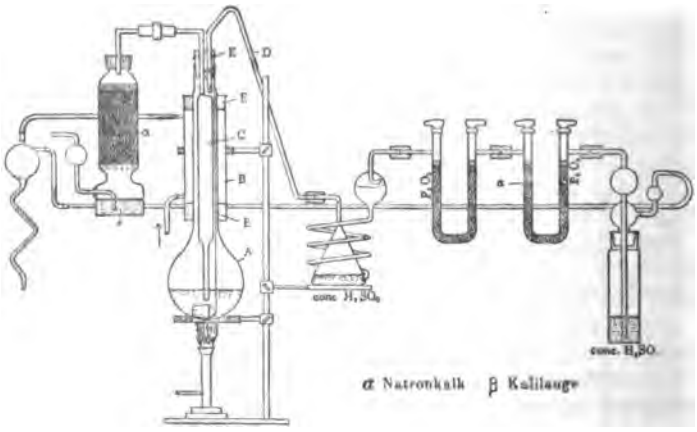


Fig. 33.

gebräuchlichen, besonders da, wo die C-Best. als Betriebsanalyse regelmäfsig u. in grofser Anzahl ausgeführt wird. Die Best. wird nach der Leitmethode zur Best. des C in Eisensorten (Stahl u. Eisen **13**. 587) unter Fortlassung eines CuO-Rohres oder einer Platinkapillare ausgeführt. Man trägt die Substanz mittels des von Dr. v. REIS empfohlenen Glaseimerchens an einem dünnen Platindraht in den Kochkolben *A* aus widerstandsfähigem Glase. *B* ist ein Kühler, *C* das Innenrohr, *D* das Überleitungsrohr, *E* ein Kautschukstopfen. Ist die Best. beendet, was etwa 1—2 Stunden dauert, so zieht man das Eimerchen heraus und kann sogleich mit

derselben Chromschwefelsäurelsg. die nächste Probe analysieren. Man kann nach im Original angegebenen Bestst. von Ferromangan dieselbe Chromschwefelsäure fünfmal benutzen, was das Umgehen mit dem App. sehr erleichtert. — Zu beziehen von Dr. GOERCKI u. Dr. SCHULTZE, Hannover. (Stahl u. Eisen **26**. 666. 1/6. Peine. Chem. Lab. d. Walzwerkes.) BLOCH.

Buhlert u. Fickendey, *Zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung.* Die von Vff. dafür angewandte Methode beruht auf dem REMYschen Verf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **8**. 657; C. **1902**. II. 143), das in folgender Weise abgeändert wurde. Die Probenahme geschieht unter besonderen Vorsichtsmafsregeln. 300—500 g des steril entnommenen Bodens werden mit 300—500 ccm Leitungswasser 5 Minuten lang gründlich geschüttelt. Von der Aufschwemmung werden zu den Verss. für die Nitrifikation und N-Assimilation 20 ccm, für die Denitrifikation u. Peptonspaltung 5 ccm entnommen. Dadurch kann man die den Nährlsgg. bei den Impfungen zugeführten N-Mengen kontrollieren. Ferner geht man dadurch von einer vergleichsweisen grofsen Bodenmenge aus. Zur Peptonspaltung wird die obige Bodenaufschwemmung in eine $1^1/_2$ %ige Peptonlsg. eingeimpft. Die Denitrifikationsflüssigkeit besteht aus 1,5% Traubenzucker, 0,3% $NaNO_3$, 0,1% KH_2PO_4 in Leitungswasser. Vff. führen einige Verss. an, die sowohl das Ziel hatten, die angegebene Änderung des Impfverf. zu erproben, als auch den Einfluſs der Durchlüftung auf das Bakterienwachstum, d. h. die REMYschen Bodenrkk. festzustellen.

Von den Resultaten seien folgende angeführt. Der durchlüftete Boden hatte weniger NH_3 aus Pepton abgespalten, als der unbearbeitete, womit wohl auch die beobachtete Tatsache zusammenhängt, daſs gebrachter Boden (Schwarzbrache) während des Sommers eine geringere Fäulniskraft entwickelt, als bestellter Acker. Die Bakterien der Brache verzehrten weniger NH_3, als die von bestelltem Felde. — Durchlüfteter Boden zeigte unter den Versuchsbedingungen eine schnellere und stärkere Denitrifikation, als der unbearbeitete Boden, wahrscheinlich infolge reichlicherer Entw. von solchen Aeroben, die ihren O-Bedarf auch aus dem O der N_2O_5 decken können. Die Assimilation des N war ebenfalls im durchlüfteten Boden eine gröſsere, dagegen hatten die Bakterien aus den durchlüfteten Parzellen weniger N_2O_5 gebildet, mit Ausnahme des Humusbodens; die Brache hat dieselbe Wrkg., wie die Durchlüftung. Die nitrifizierende Kraft erwies sich annähernd proportional dem Humusgehalte der betreffenden Bodenarten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 399—405. 19/5. Königsberg i/Pr.) PROSKAUER.

Mats Weibull, *Ein Beitrag zur praktischen Bodenanalyse.* Ein Vergleich zwischen Feldverss. und Bodenanalysen ergibt, daſs der Kaligehalt kein Maſs für den Nährstoffgehalt eines Bodens ist; die Zahl für Kali muſs vielmehr in Beziehung zur Menge der vorhandenen, in konz. H_2SO_4 löslichen Tonerde gesetzt werden. Nun verlangt ein schwererer Boden einen gröſseren mittleren Kaligehalt, erst ein Überschuſs ist den Pflanzen zugänglich. So kann ein kalireicher Boden auf Kali reagieren u. Kalidüngung verlangen, während ein ärmerer den Pflanzen genügend Nährstoff darbietet. Bei diesen Verhältnissen muſs aber auch der Einfluſs des Kalkes berücksichtigt werden. (Chem.-Ztg. **30**. 722. 25/7. Alnarp.) FRANZ.

G. S. Fraps, *Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure des Bodens.* Bei Verss. zur Ausarbeitung einer Methode zur *Bestimmung der chemisch ausnutzbaren Phosphorsäure des Bodens* (vgl. Amer. Chem. J. **32**. 1; C. **1904**. II. 786) sind verschiedene Faktoren in Betracht zu ziehen, u. zwar 1. die Löslichkeit der Bodenphosphate im

Lösungsmittel, 2. die Löslichkeit anderer Bodenkonstituenten, 3. die Fixation durch den Boden und 4. die Ausnutzung der chemisch ausnutzbaren Pflanzennährstoffe.

Vf. hat die Löslichkeit einiger mineralischen und gefällten Phosphate in $^1/_5$-n., $^1/_{50}$-n., $^1/_{200}$-n. HCl, $^1/_5$-n. HNO_3 und 1%ig. Citronensäurelsg. bestimmt. Eine 0,2 g Phosphorsäure enthaltende Menge Material (= 100 g eines 0,2% P_2O_5 enthaltenden Bodens) wurden mit 1000 ccm Lösungsmittel in Berührung gebracht u. 5 Stdn. lang auf 40° erhalten. Dann wurde filtriert und in 100 ccm des Filtrates P_2O_5 volumetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daſs Aluminium-, Calcium- und Ferriphosphate, Phosphorit, Vivianit, Triplit u. Apatit in $^1/_5$-n. HCl und HNO_3 unter den bei der Bodenanalyse obwaltenden Bedingungen vollkommen l. sind. Einige sind vollkommen, andere wl. in $^1/_{50}$-n. u. $^1/_{200}$-n. HCl u. in 1%ig. Citronensäure. Andere Bodenkonstituenten, die in Lsg. gehen, setzen physikalisch unverwertbare Phosphorsäure (siehe l. c.) der Wrkg. des Lösungsmittels aus, die dadurch als chemisch verwertbar erscheint. Es ist notwendig, die Böden nach der Menge l. Substanz, die sie an das zur Best. der verwertbaren Phosphorsäure benutzte Lösungsmittel abgeben, in Gruppen zu teilen. Wo Fixation eintritt, stellt die in Lsg. befindliche Phosphorsäure die gelöste Phosphorsäure weniger der fixierten dar. Der Boden fixiert P_2O_5 aus wss. Lsgg., CO_2-haltigem W. u. Essigsäure. Aluminium- u. Ferrihydroxyde fixieren Phosphorsäure aus $^1/_{50}$-n. HNO_3 unter den Bedingungen der Bodenbehandlung und es ist möglich, daſs bei Anwendung von $^1/_{50}$-n. HNO_3 als Lösungsmittel etwas P_2O_5 durch den Boden aus der Lsg. entfernt wird. Da die Bodenphosphate in der Hauptsache unl. Mineralphosphate sind, muſs die durch das Lösungsmittel extrahierte Phosphorsäure gegenüber der von der Pflanze aufgenommenen Menge beträchtlich im Überschuſs sein.

Wenn angenommen wird, daſs die Löslichkeit in $^1/_5$-n. HNO_3 ein korrektes Maſs der chem. verwertbaren P_2O_5 ist, so beträgt die Ausnutzung der chem. verwertbaren P_2O_5, die Vf. mit Hilfe von Topfverss. bei vier verschiedenen Böden ermittelte: 35, 60, 17, 28% für die ganze Pflanze, 18, 26, 15, 23% nur für die oberirdischen Teile. Bei den vier Verss. war die Gröſsenordnung der durch die Topfverss. bestimmten Ausnutzung dieselbe wie bei der durch $^1/_5$-n. HNO_3 bestimmten chemischen Ausnutzbarkeit.

Die physiologische Ausnutzbarkeit (l. c.) wurde bei Reis, Baumwolle, Roggen u. Saubohnen verglichen. Roggen hat das geringste Assimilationsvermögen, dann folgt Reis, während sich Baumwolle und Saubohnen nahezu gleich verhalten. Der Boden war arm an P_2O_5 für Reis, Baumwolle u. Roggen, aber nicht für Saubohnen. Während Baumwolle und Saubohnen dasselbe Lösungsvermögen besitzen, hat Baumwolle einen gröſseren P_2O_5-Bedarf während ihres Wachstums. Die Summe der im Boden nach dem Wachstum der Pflanzen enthaltenen Phosphorsäure plus der in der Pflanze enthaltenen ergibt nach Abzug der ursprünglich im Boden enthaltenen Menge verwertbarer P_2O_5, die durch die Pflanze verwertbar gemachte Menge. Sie variierte bei 8 Verss. des Vf. zwischen 24 u. 136% der ursprünglich vorhandenen Menge chemisch ausnutzbarer P_2O_5. Je nach Art des Bodens u. der Pflanze schwankt sie demnach innerhalb weiter Grenzen. Verschiedene Böden verhalten sich zweifellos in dieser Beziehung verschieden. Bei den Verss. des Vf. mit 15 Böden schien eine bestimmte Beziehung zwischen der durch $^1/_5$-n. HNO_3 gemessenen chem. verwertbaren P_2O_5 und dem bei Topfverss. sich ergebenden P_2O_5-Mangel zu bestehen. Die Best. der chem. ausnutzbaren Pflanzennährstoffe gibt wichtige Fingerzeige für den Bedarf des Bodens an P_2O_5, wenn die Faktoren, welche die chemische Ausnutzbarkeit beeinflussen, sowie die anderen Faktoren der Ausnutzung in Betracht gezogen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 823—34. Juli. Texas. Exp. Stat.) ALEXANDER.

P. Jumeau, *Analysen der Ablagerungen von Calciumphosphat in den Vereinigten Staaten.* (Fortsetzung von S. 162.) Die Phosphate von „*Plate Rock*“ enthalten zwischen 75,04—77,64% Ca-Phosphat und 3,20—3,80% Al_2O_3 + Fe_2O_3, sind also geringer als die von Hard Rock; durch geeignete Einrichtungen lassen sie sich, zwar bei einem Abfall von ca. 30%, auf einen Gehalt von 77,40, bezw. 77,94 Ca-Phosphat und von 3,0 bezw. 3,05 Al_2O_3 + Fe_2O_3 bringen. Sie dürften daher erst nach Verbrauch der Hard-rock-Phosphate wichtiger werden. Ebenso steht es mit den „*gemischten Lagern*“. Die „*Soft-Phosphate*“ sind infolge ihres geringen Gehaltes nicht exportfähig und werden in gepulvertem Zustande zu Düngezwecken mit bestem Erfolg verwendet; zu gleichem Zweck werden übrigens auch die Abfälle von der Aufarbeitung der übrigen Phosphate benutzt. Schliefslich sind noch die „*Pebbles*“ zu erwähnen; von diesen haben die „Land-pebbles“ gewöhnlich 65—75% Ca-Phosphat und 2—3,5% Al_2O_3 + Fe_2O_3, während die „River-pebbles“ 58—63% Ca-Phosphat und etwa 3% Al_2O_3 + Fe_2O_3 enthalten. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 211—17. 15/6.) DITTRICH.

P. Jumeau, *Analysen der Ablagerungen von Calciumphosphat in den Vereinigten Staaten.* (Fortsetzung von S. 162 und vorst. Ref.) Die Produktion der Phosphate von Tennessee beträgt nur halb soviel wie die von Florida; sie sind besonders in Europa weniger geschätzt, da sie trotz eines Ca-Phosphatgehaltes von 78 bis über 79% ziemliche Mengen Al_2O_3 + Fe_2O_3 (3—4%) enthalten; bei entsprechender Behandlung können jedoch bessere Prodd. von 81 bis über 82% Ca-Phosphat und 1,59—1,79% Al_2O_3 + Fe_2O_3 gewonnen werden. — Die Lager von Carolina waren früher wichtig, nach der Entdeckung des V. in Florida sank ihre Bedeutung, da ihr Ca-Phosphatgehalt niedrig ist und etwa 53—57% beträgt. — Interessant sind die Lager von Wyoming; über dem Phosphat liegt eine Schicht Feuerstein, welcher regelmäfsig auf Phosphate in der Tiefe hinweist; der Gehalt an Ca-Phosphat schwankt zwischen 60—70%. — Die Lager von Porto Rico liefern nur Material für Düngezwecke. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 256—61. 15/7.) DITTRICH.

L. Michaelis, *Über das Ultramikroskop und seine Anwendung in der Chemie.* Es wird das Prinzip und die Konstruktion des Ultramikroskops durch ZSIGMONDY und SIEDENTOPF, auch eine Abänderung mit central abgeblendetem Objektiv, geschildert. Seine Anwendung erstreckte sich bisher auf die Unters. der kolloidalen Lsgg., wie Lsgg. von Eiweifs, Glykogen, manchen Farbstoffen und kolloidalen Metalllsgg. Von letzteren ist zuerst die kolloidale Goldlsg. studiert worden, ferner die Natur der gefärbten Steinsalzkristalle.

Die *Farbstoffe* kann man ihrem optischen Verhalten nach in 3 Klassen einteilen: 1. Die Lsgg. verhalten sich wie eine Goldlsg., man sieht die Farbstoffkörnchen im Ultramikroskop meist in ihrer Komplementärfarbe auf dunklem Untergrund (lösliches Berlinerblau, Violettschwarz, Inulin, Nigrosin). — 2. Die Farbstofflsgg. lassen sich im Ultramikroskop nicht in Körnchen auflösen (fluoreszierende Farbstoffe); man sieht nicht die Eigenfarbe des Farbstoffs, sondern die Fluoreszenzfarbe und diese völlig diffus. Die Teilchen, an denen die Fluoreszenz entsteht, sind offenbar noch von viel geringerer Gröfsenordnung als die Teilchen einer kolloidalen Metalllsg. — 3. In der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen stehen die Farbstoffe, die im Ultramikroskop einen in Körnchen auflösbaren Lichtkegel zeigen, bei denen aber die Körnchen so spärlich sind, dafs sie nicht den gesamten Farbstoffgehalt der Lsg. darstellen können (Fuchsin, Methylviolett). Der Farbstoff ist hier in 2 Phasen im wss. Medium enthalten, erstens als echte, homogene, optisch nicht auflösbare Lsg., zweitens in körnig suspendiertem Zustand. Die beiden Phasen stehen im Gleichgewichtszustand zueinander; durch Zusätze kann man die körnige

Phase vermehren, z. B. durch Kochsalz, bis bei einem höheren Kochsalzgehalt die „Aussalzung" des Farbstoffs beginnt (auch durch Anilinwasser). — Das Färbevermögen haftet wahrscheinlich an den ultramikroskopisch nicht auflösbaren, also wirklich gelösten Anteilen des Farbstoffes; es hängt, wie die Kondensation des Farbstoffs zu ultramikroskopischen Körnchen auch, von der Leichtigkeit ab, mit welcher ein Farbstoff seiner wss. Lsg. entrissen werden kann. Eine sehr verd., blauviolette, wss. Lsg. von *Thionin* (*Lauthschem Violett*) zeigt im Ultramikroskop keine Körnchen, sondern nur eine völlig homogene, nicht polarisierte, rote Fluoreszenz, mit NaOH entsteht in sehr verd., wss. Lsg. kein Nd. der Base, sondern eine scheinbar homogene, rote Lsg.; diese erscheint unter dem Ultramikroskop aber nicht als Lsg., sondern als Suspension feinster Partikel. Das Thionin bildet also in Form seiner Salze mit W. eine echte Lsg., die Thioninbase selbst eine ultramikroskopische Suspension. In Toluollsg. aber zeigt auch die freie Base eine Fluoreszenz, keine körnige Struktur. — Somit ist durch das Ultramikroskop bestätigt worden, daſs die Farbstoffe einen gewissen Übergang von den kristalloiden zu den kolloidalen Stoffen bilden; sie geben zum Teil wirkliche, echte Lsgg., neigen aber sehr dazu, in feinste Teilchen überzugehen. — Über die feinere Struktur der tierischen Zelle und dergl. wird man durch das Ultramikroskop keinen genaueren Aufschluſs erhalten. Bisher hat man auch die auf andere Weise nicht wahrnehmbaren, sehr kleinen Bakterien der Maul- und Klauenseuche u. des Gelbfiebers mit dem Ultramikroskop nicht sehen können. (Z. f. angew. Ch. **19**. 948—53. 25/5. 1906. [18/10.* 1905].) BLOCH.

Everhart Percy Harding, *Beschreibung eines geprüften Apparates und einer Modifikation von Drehschmidts Methode zur Bestimmung des gesamten Schwefels im Kohlengas.* Bei der DREHSCHMIDTschen Methode (Chem.-Ztg. **11**. 1382) ist die Regulierung des Gaszuflusses und die Kontrolle des vollständigen Verbrauchs und der kontinuierlichen Verbrennung des Gases schwierig; auch der App. leidet an Unzuträglichkeiten. Die Methode des Vfs. beruht auf der Verbrennung des Gases in einem speziell konstruierten Hartglasbrenner in einer Retorte in Ggw. von Bromdämpfen, Durchsaugen der Verbrennungsprodd. zusammen mit Bromdämpfen durch eine 5%ige Lsg. von K_2CO_3, und Fällung und Wägung des S als $BaSO_4$.

Im App. (Fig. 34) ist *G* ein Reinigungsturm von 45 cm Höhe und 6,3 cm im Durchmesser, der mit Bimsstein und Glaswolle bei *WW* gefüllt ist. *H* ist ein Tropftrichter mit einer kontinuierlich zufließenden Lsg. von KOH. *K* ist eine Retorte von 24 cm Tiefe, 16 cm Breite und einem Rohr von 46 cm Länge, das mittels *O* in die Flasche *L* taucht; *L*, *M* u. *N* sind Saugflaschen mit den Durchmessern 10, 8, 9 und 6,3 cm, *P* und *R* müssen dicht anliegen, durch Hahn *S* wird die Saugwirkung genau reguliert. *I* ist ein Brenner, der bei *Y* mit dem Messer, bei *V* mittels kurzen Gummirohres mit dem Reinigungsturm *G* verbunden ist und bei *a* in die Retorte geführt ist. Das Luftzufuhrrohr hat 9 mm Durchmesser bei *E* und 12 mm bei *Z;* Gaszufuhrrohr *D* hat 5,8 mm Durchmesser mit den einander gegenüberliegenden Löchern zur Zuführung von Luft bei *B* und zum Abziehen bei *A* von derartigem Kaliber, daſs zwischen 0,35 u. 0,5 Kubikfuſs Gas per Stunde durchgesaugt werden.

Zur Best. sättigt man den Bimsstein mit KOH von 33⅓%, läſst die Lauge langsam und kontinuierlich in *G* herabtropfen, verbindet den Brenner mit dem Messer und Turm, dreht das Gas auf, entzündet es und läſst es 15 Minuten lang brennen. Inzwischen reinigt man Retorte und Absorptionsflaschen und beschickt sie mit einer 5%igen Lsg. von K_2CO_3, gibt 30 ccm in N, 30 ccm in *M* u. 50 ccm in *L* und 30 ccm, zusammen mit 4 ccm Br in *K*, verbindet sie, wie in der Figur angegeben, sperrt das Gas ab, schlieſst den Brenner in die Retorte und saugt für 10 Min. Luft durch den App. — Man unterbricht dann plötzlich das Ansaugen,

bringt den Brenner aus der Retorte, leitet Gas zu, entzündet und setzt das Einbringen des Brenners in die Retorte und die Regulierung mit dem Hahn *S* fort.

Nachdem $1^1/_2$—2 Kubikfuſs Gas verbrannt ist (0,35—0,5 Kubikfuſs pro Stunde), wird das Gas abgedreht, das Saugen aber fortgesetzt, bis der App. Zimmertemperatur angenommen hat. Der Brenner wird dann aus der Retorte herausgenommen, ausgespült, desgleichen Retorte und Absorptionsflaschen, die Lsg. mit HCl angesäuert, auf 100 ccm konzentriert und der S als $BaSO_4$ gefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 537—41. [11/1.] Univ. of Minnesota.) BLOCH.

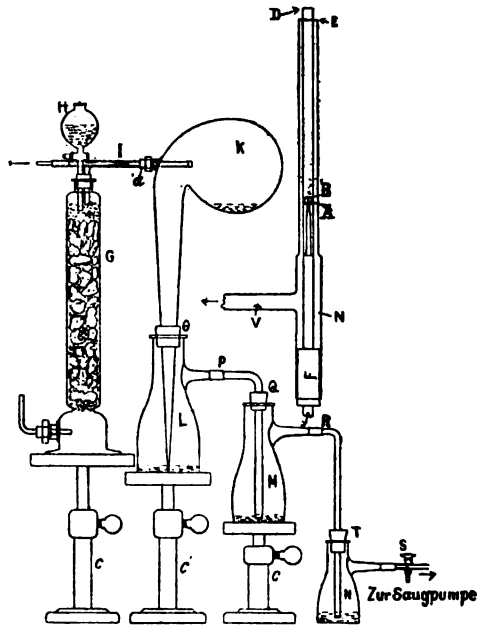


Fig. 34.

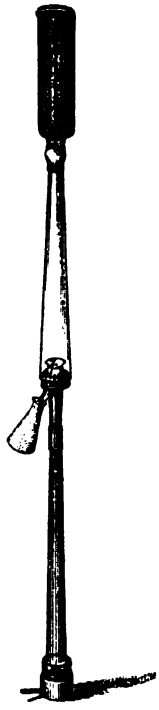


Fig. 35.

Charles D. Jenkins, *Bestimmung des Gesamtschwefels im Leuchtgas.* Nachstehender *Apparat* (Fig. 35), konstruiert von C. W. HINMAN und vom Vf. geprüft, ist tragbar, leicht auseinanderzunehmen und zusammenzusetzen und gestattet eine rasche u. genaue Best. des gesamten S auch in kleinen Proben von Leuchtgas. — Der App. besteht aus einem Bunsenbrenner, dessen Spitze eine Öffnung von 5 mm hat, ferner aus einem System von Kondensern. Das obere Gefäſs von 300 mm Länge und 60 mm Durchmesser ist mit groſsen Glasperlen gefüllt, die durch Glasstücke so gehalten werden, daſs der Durchzug nicht gehindert ist. Daran schlieſst sich mittels Kautschukverb. ein Gefäſs von 410 mm Länge und 50 mm innerem Durchmesser, daran ein Verbindungsstück u. das untere Gefäſs von 400 mm Länge und 40 mm unterem Durchmesser. Das Verbindungsstück trägt in 12 mm Höhe einen Kautschukstopfen, der das mittlere Gefäſs abschlieſst und von einem von Platindrähten getragenen Uhrglasverteiler bedeckt ist. Am Stopfen hängt eine

Erlenmeyerflasche, in welche die Kondensationsfl. übergeführt wird, derart, daſs immer etwas Fl. am Stopfen bleibt, um diesen zu kühlen u. etwas von den Gasen zu absorbieren. Um den Bunsenbrenner bildet ein Glasrohr von 20 mm Durchmesser die innere Wand eines Raumes, der mit 10%iger Ammoniaklsg. gefüllt ist, und dessen äuſsere Wand ein Glasrohr von 50 mm Durchmesser bildet. In die Fl. taucht der untere Kondenser 10 mm tief ein.

Das zu bestimmende Gas wird in einem kleinen, trockenen Gasmesser gemessen u. dann, etwa 0,6 Kubikfuſs per Stunde, auf dem Boden des App. verbrannt. Die dem Brennermischrohr und der Flamme zugeführte Luft muſs das NH_3 am Boden des App. passieren, um so eine NH_3-Atmosphäre im ganzen App. zu erzeugen. Für je 0,2 Kubikfuſs verbrannten Gases sind 2—3 ccm 10%iges NH_3 nötig. Die verschiedenen S-Verbb. verbrennen so zu SO_2 u. SO_3, welche, verbunden mit NH_3, im kondensierten W. enthalten sind und gesammelt werden; der App. wird mit 200 ccm dest. W. ausgewaschen; zu den Lsgg. und Waschwässern setzt man 2 bis 3 ccm Bromwasser auf 0,8—1,0 Kubikfuſs verbrannten Gases, kons. auf 30—40 ccm, fügt zur h. Lsg. einen Überschuſs einer salzsauren Lsg. von $BaCrO_4$, kocht gelinde, gibt überschüssige verd. NH_3-Lsg. zu, kocht wieder eine Minute lang, filtriert, wäscht, kocht das Filtrat in einem starken Kolben mit Bunsenventil, um Luft auszutreiben, kühlt und titriert direkt mit $SnCl_2$ und Jodstärke als Indikator. Die Chromsäure des Filtrats ist äquivalent der H_2SO_4 der ursprünglichen Lsg. — Vf. gibt gut stimmende Beleganalysen an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 542—44. [20/12. 1905.] Boston. Gas Inspection Office.) BLOCH.

N. Tarugi und **G. Bianchi**, *Ein neues, rasches und genaues Verfahren zur Bestimmung der Sulfate und der Bariumsalze.* Die bisherigen maſsanalytischen Methoden zur Best. der H_2SO_4 können, auch das Verf. von WILDENSTEIN (Z. f. anal. Ch. 1. 432) eingeschlossen, den zu stellenden Ansprüchen nicht genügen. Dagegen hat sich die folgende Methode nach den mitgeteilten Beleganalysen zur Best. von H_2SO_4 und Bariumsalzen bewährt. Sie beruht auf der Beobachtung, daſs, wenn man ein Sulfat mittels $BaCl_2$ fällt und dann die trübe Fl. mittels eines geeigneten Druckes durch ein Rohr von engem Durchmesser aufsteigen läſst, fast sofort eine Klärung der Fl. eintritt, so daſs man sehr leicht einige ccm nehmen und mit $BaCl_2$ prüfen kann.

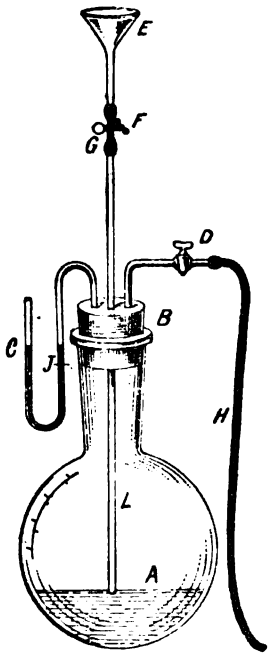


Fig. 36.

Bei dem von den Vff. benutzten *Apparat* (vgl. Figur 36) trägt der Kolben *A* (Inhalt etwa 300 ccm) einen Pfropfen *B*, durch den ein U-Rohr *C*, mit Hg gefüllt, das als Manometer dient, ein etwa 30 ccm Glasrohr *L* mit einem inneren Durchmesser von 5 mm und ein Glasrohr mit Hahn *D* und Gummischlauch *H* zum Saugen führt. Das Rohr *L* bleibt wenigstens 2 cm vom Boden des Kolbens *A* entfernt und ist etwa 5 cm über *B* mittels des Gummischlauches *G* und Klemme *F* mit einem möglichst gleichkalibrigen Trichter *E* verbunden. Man verfährt nun in der Weise, daſs man die mit HCl oder HNO_3 angesäuerte Lsg. des Sulfats in *A* gibt, durch *E* aus einer graduierten Bürette $^1/_{10}$-n. $BaCl_2$-Lsg.

fliefsen läfst, mit Wasser gut nachwäscht, derart, dafs L in die Flüssigkeit taucht, mittels des Gummischlauches H die Flüssigkeit in L wenigstens bis F ansteigen läfst, dann etwas Luft durch die Masse saugt und so die Flüssigkeit möglichst homogen macht. Sodann erhitzt man den Kolben im $CaCl_2$-Bade auf 60—70°, schliefst Hahn D u. Klemme F, wobei das Manometer C den entstandenen Druck anzeigt. Wenn derselbe genügt, um die Fl. in L aufsteigen zu lassen, öffnet man allmählich F, um wieder zu schliefsen, wenn die Fl. bis fast an G herangekommen ist. In der Praxis wird man mit einem Gummiring J an einem Manometerarm sich zweckmäfsig den Stand des Hg anzeigen, der dem erforderlichen Druck entspricht. Nach einigen Augenblicken wird die Fl. im Rohr L sich in einer Zone von 2—3 cm ganz klar zeigen. Schliefslich läfst man 2—3 ccm der klaren Fl. in den Hals des Trichters E treten, stellt im Kolben mittels des Hahnes D Gleichgewicht wieder her u. prüft die klare Fl. mittels eines Tropfens titrierter $BaCl_2$-Lsg., ob die ganze H_2SO_4 gefällt worden. Bei eintretender Trübung verfährt man unter Zusatz neuer $BaCl_2$-Lsg. genau wie vorher. Erfordert die Klärung der Fl. längere Zeit, so ist nach den Vff. stets ein starker Überschufs von H_2SO_4 oder $BaCl_2$ anzunehmen, da bei fast völliger Neutralisation die Fl. sich fast augenblicklich klärt. Zum Schlufs zeigen Vff. an Beispielen von H_2SO_4- und Na_2SO_4-Lsgg. die Übereinstimmung ihrer Methode mit der gewichtsanalytischen. Die Ausführung einer einzigen, für technische Zwecke genügenden Best. erfordert unter Umständen nur 15 Minuten. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 347—58. 14/6. 1906. [5/7. 1905.] Pisa. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Georg Lockemann, *Über die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat.* Während neuerdings GAUTIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 207; C. **1906**. I. 1630) wie schon 1876 das Pt für das geeignetste *Aktivierungsmittel für Zn* im MARSHschen App. erklärt, hält ZOLTAN DE VAMOSSY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 24; C. **1906**. I. 703) Cu und Pt für gleichwertig, zieht aber das letztere seiner schnelleren Wrkg. wegen vor. Demgegenüber weist Vf. auf seine eigenen Unterss. (Z. f. angew. Ch. **18**. 416; C. **1905**. I. 1337) hin, welche ergaben, dafs die As-Probe bei Anwendung von *$CuSO_4$* als Aktivierungsmittel am empfindlichsten ist, wenn man das Zn vor dem Einbringen in den App. in einer reinen $CuSO_4$-Lsg. verkupfert und dann sorgfältig abwäscht. Anderenfalls wird, wie auch bei Verwendung von $PtCl_4$, ein erheblicher Teil des As zurückgehalten. Vf. gibt nochmals die genauen Vorschriften für die Verkupferung an. Mit derartig verkupfertem Zn erhielt er noch bei 0,0001 mg As einen Spiegel, mit platiniertem Zn jedoch nur noch bei 0,001 mg As. Die Befürchtung GAUTIERS, dafs durch das $CuSO_4$ Spuren von As in den App. gelangen könnten, weist Vf. auf Grund seiner zahllosen Verss. als völlig unbegründet zurück. Die Ergebnisse des Vfs. wurden durch die Unterss. von MAI und HURT (Z. f. anal. Ch. **43**. 557; C. **1904**. II. 1757), sowie von BISHOP (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 178; C. **1906**. I. 1460) bestätigt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1362. 3/8. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) HAHN.

Wilson H. Low, *Nachweis und Bestimmung kleiner oder grofser Mengen Borsäure.* Vf. fand, dafs der *Nachweis von Borsäure* mittels Kurkumapapier aufserordentlich scharf ist, wenn das Kurkumapapier nicht bei 100°, sondern entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei 40—50° im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Der Nachweis gelingt dann auch bei Ggw. grofser Mengen anderer Salze, selbst bei Ggw. von Nitraten u. Phosphaten. 0,000 001 g Borsäure in 1 ccm oder 0,000 0001 g in 10 ccm Lsg. können leicht nachgewiesen werden. Bei Fleisch und ähnlichen Prodd., die Borsäure in l. Form enthalten, verfährt Vf. folgendermafsen: 10 g der zerkleinerten M. werden mit 5 ccm $^1/_2$-n. Sodalsg. oder einer

äquivalenten Menge auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne verdampft. Die trockne M. wird über einem den ganzen Boden der Schale gleichmäßig erhitzenden Brenner bei mäßiger Hitze verascht. Die M. muß vollständig verkohlt sein, aber es darf nicht zuviel von der Kohle verbrannt sein, weil sich Borverbb. bei Ggw. von Kohle verflüchtigen. Die kohlehaltige Asche wird mit ca. 10 ccm W., die 1 ccm kons. HCl enthalten, verrieben und durch ein kleines Filter in eine kleine flache Schale filtriert. Ca. 1 ccm der Lsg. wird auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade mit einem Stück Kurkumapapier zur Trockne verdampft. Ist die Probe absichtlich mit Borsäure versetzt, und sind keine störenden Agenzien, wie Salpeter zugegen, so fällt die Probe positiv aus. Die kleinsten Mengen Borsäure machen sich aber bemerkbar, wenn man die Hauptmenge der Lsg. im Exsikkator oder im Vakuumtrockenofen bei 40—50° mit Kurkumapapier zur völligen Trockne verdampft.

Bei der quantitativen Best. der Borsäure ist es nicht möglich, aus wss. Lsg. die S. durch Methylalkohol vollkommen überzutreiben, da die geringste Menge W. immer noch merkbare Mengen der S. zurückhält. Dagegen gelingt es, alle Borsäure überzutreiben, ohne daß zu völliger Trockne verdampft werden muß, wenn wasserbindende Mittel, wie chemisch reines, granuliertes $CaCl_2$ angewendet werden.

Reagenzien: Borsäurefreier Methylalkohol, p-Nitrophenolindikator (1 g p-Nitrophenol wird in 75 ccm neutralem A. gelöst und mit 25 ccm W. versetzt), Phenolphtaleïnindikator (5 g Phenolphtaleïn werden in 500 ccm A. gelöst u. mit W. zum Liter verd.), borsäurefreie HCl, chemisch reines granuliertes $CaCl_2$, möglichst carbonatfreie NaOH und H_2SO_4 (je nach der vorhandenen Menge Borsäure n. oder $^1/_{10}$-n. Lsgg.). Das zu den Normallsgg. zu verwendende W. wird aus Zinngefäßen mit Zinnkühler destilliert und dann in einem anderen mit einem Natronkalkturm verbundenen Zinngefäße ca. 20 Min. lang stark gekocht. Das Siedegefäß ist innen mit einer Zinnschlange versehen, mit deren Hilfe das W. nach dem Kochen schnell abgekühlt werden kann. Der Luftzutritt zu dem Gefäße erfolgt nur durch den Natronkalkturm, so daß das W. CO_2-frei bleibt. Der Methylalkohol wird frisch destilliert, nachdem er durch sehr kons. NaOH oder KOH stark alkal. gemacht worden ist. Durch einen blinden Vers. wird er auf Borsäurefreiheit geprüft und event. nochmals nach Alkalizusatz destilliert.

Ausführung: 50 g der gut gemischten Probe (Fleisch oder andere Nahrungsmittel) werden in dünner Schicht in einer Schale ausgebreitet. Dann wird über einer möglichst den ganzen Boden der Schale berührenden Flamme vorsichtig in der Weise verascht, daß die Asche noch kohlehaltig, aber frei von in W. l., braunen Prodd. ist. Die abgekühlte Asche wird in einem glatten Mörser, am besten aus Glas, zerrieben und in das Destilliergefäß übertragen. Die zur Veraschung benutzte Schale wird mit 10 ccm W. + 1 ccm kons. HCl ausgewaschen. Außer der Waschfl. werden noch 3—5 ccm kons. HCl und 10—15 g $CaCl_2$ in das Destilliergefäß gebracht. Durch einige Minuten langes Schütteln wird so viel $CaCl_2$, als möglich in Lsg. gebracht. Durch das Destilliergefäß werden dann Methylalkoholdämpfe geleitet. Je 100 ccm des Destillats werden in folgender Weise geprüft, bis in den letzten 100 ccm keine Borsäure mehr nachweisbar ist: Das in einem Rundkolben befindliche Destillat wird mit 1 Tropfen der p-Nitrophenollsg. und dann tropfenweise mit n. NaOH-Lsg. versetzt, bis Gelbfärbung eintritt. Es ist dann praktisch alle übergegangene Mineralsäure neutralisiert. Nun wird ca. 1 ccm der Phenolphtaleïnlsg. zugesetzt und n. NaOH bis zur schwachen Rotfärbung zufließen gelassen. Die Differenz der p-Nitrophenol- und Phenolphtaleïnendpunkte entspricht der vorhandenen Menge Borsäure. Die doppelte Menge Alkali, die der vorhandenen Menge Borsäure entspricht, wird nun zugesetzt, damit sicher alle Borsäure in Na_3BO_3 übergeführt wird. In den Kolben wird ein Kapillarsiederöhrchen

gebracht und der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird in ca. 25 ccm W. gelöst u. n. H_2SO_4 zugefügt, bis die Lsg. farblos ist. Ist viel NaOH verwendet worden, so ist es besser, bis zur Entfärbung tropfenweise konz. HCl zuzusetzen. Der Kolben wird nun mittels einer Klammer einige Minuten lang in ein Dampfbad gehalten und dann schnell mit einer Saugpumpe verbunden. Es tritt lebhaftes Sieden ein, wobei alle CO_2 ausgetrieben wird. Erscheint es zweifelhaft, daſs alle CO_2 entfernt ist, so wird das Erhitzen in gleicher Weise wiederholt. Wenn mechanische Verluste vermieden werden, liegt keine Gefahr eines Verlustes an B_2O_3 vor. Die Lsg. muſs vor und nach dem Erkalten farblos sein. Ist dies nicht der Fall, so muſs mehr S. zugesetzt und nochmals erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird bis zur Gelbfärbung n. NaOH und dann wieder bis zur Farblosigkeit n. H_2SO_4 zugesetzt. Nun werden 35 ccm Glycerin einflieſsen gelassen und je nach der vorhandenen Menge Borsäure (worüber die Titration im Methylalkohol Auskunft gegeben hat) n. oder $^1/_{10}$-n. NaOH zugesetzt, bis die durch das p-Nitrophenol hervorgerufene Gelbfärbung eine deutlich rötliche Nuance angenommen hat. Die Differenz zwischen dem Endpunkte gegen p-Nitrophenol u. gegen Phenolphtaleïn multipliziert mit 0,006 2024 gibt die vorhandenen Gramme B_2O_3, wenn $^1/_{10}$-n. NaOH angewendet worden ist. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einem Gehalte von 0,0006% B_2O_3.

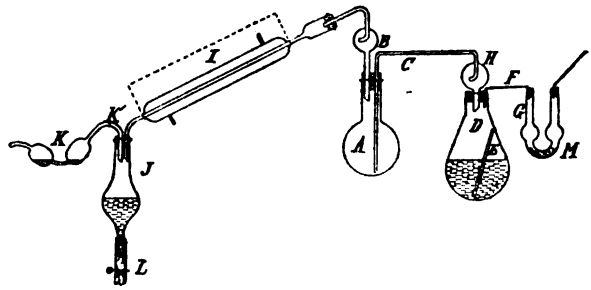


Fig. 37.

Vf. erörtert noch die Wirkungsweise der verschiedenen Indikatoren und die Vorteile, die p-Nitrophenol vor Methylorange bietet, und weist auf die weite Verbreitung der Borsäure hin.

Der bei der Dest. mit Methylalkohol anzuwendende App. ist in Fig. 37 abgebildet. *A* ist ein Rundkolben von ca. 275 ccm Fassungsvermögen, *B* und *H* sind Sicherheitsaufsätze, *D* ist aus einem 800 ccm-Kjeldahlkolben durch Abschneiden des Halses hergestellt, *E* ist ein ca. 16 cm langes Siederohr mit kapillarer Bohrung, das ca. 1 cm über dem im Alkohol befindlichen Ende zugeschmolzen ist. *F* ist ein Verbindungsrohr, *G* ein kleines, mit Hg beschicktes U-Rohr, *I* ist innerhalb der punktierten Linie ca. 38 cm lang, die Vorlage *J* ist aus einem 200 ccm-Erlenmeyerkolben durch Ausziehen des Bodens in ein Rohr hergestellt. *K* ist ein mit W. beschicktes Absorptionsrohr, durch welches Verluste an Methylborat vermieden werden sollen. Der Inhalt von *K* flieſst jedesmal bei der Entnahme von 100 ccm des Destillats zurück. *K'* ist eine Kautschukverbindung, *L* ein Quetschhahn. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 807—23. Juli. South Omaha. Neb. The Cudahy Packing Co.) ALEXANDER.

Paul Jannasch und **Willy Gottschalk**, *Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen.* Bei Anwendung eines ziemlich kleinen Induktoriums mit Wechselstromunterbrecher erhielten die Vff. aus Sauerstoff, der durch mehrere hintereinander geschaltete, nur mit Glas verbundene BERTHELOTsche Röhren geleitet wurde — der App. ist genauer im Original beschrieben —, recht hohe Ozonkonzentration. 5 Ozonröhren lieferten 4,9%, 6 Röhren 8% Ozon. — Bei einer Reihe orientierender qualitativer Rkk., die im wesentlichen mit den älteren

Angaben übereinstimmten, sowie Verss. über die Verwendbarkeit des Ozons zu analytischen Zwecken erwies sich, daſs sehr geringe Quantitäten von *Mangan* in ammoniakal. Lsg. durch längeres Einleiten von Ozon als vorzüglich filtrierbarer und waschbarer Nd. gefällt werden konnten; das klare Filtrat hiervon zeigte keine Spur einer Permanganatbildung. Auch gröſsere Mengen von Mn konnten gefällt werden, wenn die Lsg. des Mn-Salzes tropfenweise der Einw. des Gases ausgesetzt wurde. In 100 ccm NH_3-Lsg. wurde ein lebhafter Ozonstrom eingeleitet. Sobald die entstandenen Ammoniumnitratnebel das Becherglas erfüllten, wurde dann aus einem Hahntrichter die Mn-Lsg. tropfenweise, in Intervallen von 12—15 Sek., zufließen gelassen, so daſs sich jeder Tropfen vor dem Herabfallen erst mit einer dünnen Haut von Superoxyd überziehen konnte. Zum Schlusse wurde das Ozon noch $^1/_4$ Stde. lang eingeleitet. Diese quantitative Ausfällungsart wurde nun zur einfachen Best. des Mn in seinen Salzen, sowie zu dessen Trennung von anderen Metallen benutzt. Bemerkenswert war es, daſs der Mangansuperoxydhydratniederschlag in der ammoniakal. Lsg. ein etwas anderes Aussehen hatte, als der mit H_2O_2 ausgefällte, da er grobflockiger und viel voluminöser war.

I. Best. des Mn im $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ war auf $+0{,}21\%$ und $+0{,}01\%$ genau. — II. Trennung des Mn von Na, in $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2$ u. NaCl ausgeführt, machte keinerlei Schwierigkeiten. Im Filtrat des Mn-Nd. wurde nach Vertreibung der Ammoniumsalze durch konz. HNO_3 und etwas H_2O_2 Na_2SO_4 gefällt, völlig frei von Mn. — III. Trennung von Mn u. Mg in $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2$ u. $MgSO_4$. Um die Abscheidung von $Mg(OH)_2$ zu verhindern, wurde die Lsg. der Salze und das NH_3 mit je 5 ccm konz. HCl versetzt. Bei der Ausfällung des Mn nach der Tropfenmethode fielen kleine Mengen Mg mit. Der Mn-Nd. wurde in H_2O_2-haltiger HCl — Grenzmenge 12—15 ccm konz. HCl — wieder gel. und nach Einengung dieser Lsg. das Mn unter den gleichen Bedingungen, wie das erste Mal, nochmals gefällt. Zur Prüfung auf geringe Beimengungen von Mg wurde der Mn-Nd. mit 5 ccm W., 5 Tropfen Essigsäure (1 : 3) versetzt und in der Kälte das Ganze nicht länger als 1 Minute mit einem Glasstäbchen verrührt. Der Nd. im geklärten Filtrat mit Natriumphosphat und NH_3 wurde u. Mk. geprüft und als Mg-frei befunden. — IV. Trennung von Mn u. Ca. Isländischer Doppelspat u. reines Mn_3O_4, in H_2O_2-haltiger verd. HCl gel., wurden mit Ozon behandelt. Schon der erstmalige Mn-Nd. war frei von Ca. Im Filtrat wurde Ca als CaO bestimmt.

V. Zur Trennnung von Mn u. Ni wurden die schwefelsauren Ammoniumdoppelsalze der beiden Metalle benutzt. Das Ni-Salz muſs sicher frei von Co sein. Der erste Mn-Nd. reiſst Ni mit. Nochmals wie bei III. gel., war das Mangansuperoxydhydrat völlig Ni-frei. Schon 0,0005 g Nickeloxydul machen dasselbe ungleichartig und dunkelfleckig. In den vereinigten Filtraten wurde mit NaOH das Ni gefällt, das völlig Mn-frei war. Bereits 0,0001 g Manganoxydul sind in der Lsg. des Nickeloxyduls mit NH_3 u. H_2O_2 deutlich fällbar. — VI. Die Trennung von Mn und Zn wurde mit Mn- u. Zn-Sulfat ausgeführt. Mn konnte schon durch einmalige Ozonbehandlung gefällt werden. Beimengungen von 0,001 g ZnO gaben in der Mn-Lsg. deutliche Flockenndd. Mit 0,0005 bis 0,001 g ZnO verunreinigt, zeigte das Mn_3O_4 im Tiegel an einzelnen Stellen helle Flecken und Streifen. Im Filtrat des Mn-Nd. wurde Zn mit Na_2CO_3 gefällt. Der weiſse Nd. wurde schon durch 0,0005 g beigemengtes Mn gelblich gefärbt. — VII. Trennung von Mn und Cd, mit den schwefelsauren Salzen ausgeführt, muſste durch zweimalige Ozonbehandlung vorgenommen werden, da der erste Mn-Nd. stets kleine Mengen Cd mitriſs. In den vereinigten Filtraten wurde Cd mit K_2CO_3 als Kadmiumcarbonat gefällt, das Mn-frei war. — VIII. Trennung von Mn und Cu geschah wie bei den vorhergehenden Trennungen; der erste Mn-Nd. muſste gelöst und nochmals mit Ozon behandelt werden, war dann Cu-frei. 0,0005 g CuO verleihen dem Nd. ein grau-

braunes, bis schwarzfleckiges Aussehen. In den zusammengegossenen Filtraten des Mn wurde Cu mittels NaOH gefällt, völlig frei von Mn. — Eine quantitative Trennung von Mn und Co gelang nicht, da der Mn-Nd. stets gröfsere Mengen Co beigemengt enthielt, wie solches auch bei der H_2O_2-Methode beobachtet wurde.

In Anmerkungen geben die Vff. noch an, dafs die von ihnen verwendeten, sehr rasch filtrierenden *Trichter* Röhren von 2—3 mm lichter Weite u. 15—30 cm Länge hatten, u. diese Enge unmittelbar am Trichterkonus begann. — Der *Geruch des Ozons* ist ein typischer, erfrischender; mancher nimmt ihn erst von einer gewissen Konzentration an wahr, dann aber gleich sehr stark. — Statt nitrithaltiger Salpetersäure, bezw. Königswasser, verwenden die Vff. neuerdings ein Gemisch von konz. HNO_3 mit etwas H_2O_2. — Die Apparate sind von C. DESAGA, Heidelberg, zu beziehen. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 497—519. 9/6. [April.] Heidelberg. Univ.-Lab.) BLOCH.

Klut, *Über die Lösungsfähigkeit des Wassers für Blei und die quantitative Bestimmung kleinster Mengen Blei.* Zusammenfassende Abhandlung über die Erfahrungen u. Arbeiten, welche die letzten Jahre in Bezug auf die Schädlichkeitsgrenze von Blei, besonders über die bleilösenden Eigenschaften des W. u. die Best. von Blei im W. gebracht haben. (Pharm. Zeitung **51**. 534. 16/6.) BLOCH.

Henri Angenot, *Über die Trennung des Wolframs vom Zinn.* (Antwort an Herrn EDUARD DONATH. Z. f. angew. Ch. **19**. 473; C. **1906**. I. 1574.) Vf. erkennt an, dafs DONATH bei der Trennung von SnO_2 u. WO_3 die Reduktion schon lange vor ihm mit Zn ausgeführt, aber des Vfs. Methode ist der DONATHs nicht ähnlich, er hat bei zinnreichen Gemengen nach DONATHs Verf. nie zufriedenstellende Resultate erhalten. Des Vfs. Methode ist nicht langwieriger als die DONATHs, im Gegenteil. (Z. f. angew. Ch. **19**. 956—57. 25/5.) BLOCH.

L. u. J. Gadais, *Bestimmung des Kochsalzes im Eigelb.* Durch Veraschen von Eigelb erhält man infolge Verflüchtigung gewöhnlich zu niedrige NaCl-Werte. Vf. bedeckt deshalb 1 g Eigelb in einem kleinen Schälchen von 70 mm Durchmesser mit 12 g KNO_3, fügt 2 Tropfen $^1/_{10}$-n. (Cl-freie) Soda hinzu und erwärmt mäfsig; dadurch verbrennt das Eigelb ganz allmählich. Den Schmelzrückstand spült man mit warmem W. in ein Becherglas, neutralisiert die Lsg. genau mit HNO_3 und bestimmt das Cl durch Titration mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 als Indikator. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 249. 15/7.) DITTRICH.

Th. Fischer, *Der Erstarrungsgrad von Paraffin.* Der Vf. zeigt die Mängel des sog. Halleschen Untersuchungsverf., welches sehr schwankende Zahlen liefert. Es wird folgende Methode empfohlen: ca. 120 g Paraffin werden geschmolzen in ein Kölbchen gebracht, das zum Schutz vor äufseren Einflüssen in einen Kasten aus starken Brettchen gestellt wird. Die Temperatur wird an einem in $^1/_5$ Grade geteilten Thermometer abgelesen, dessen Kugel sich in der Mitte des noch völlig flüssigen Paraffins befindet. In bestimmten Zeitintervallen wird abgelesen. Die Temperatur, welche mindestens 10′ konstant bleibt, ist die Erstarrungstemperatur. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1323—26. 27/7. [18/5.] Reinsdorf. Wiss. Lab. d. Westph.-Anh. Sprengstoff-A.-G.) FRANZ.

Hermann Grossmann und **Arthur Aufrecht**, *Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.* Während sich freie Ameisensäure mit starken Basen bei Anwendung von Phenolphtaleïn leicht titrieren läfst, fehlt es an einer bequemen Methode zur Best. der Salze dieser S. Da sich bei der Methode von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **14**.

746; C. **94**. I. 356), der die Oxydation der Ameisensäure in alkal. Lsg. nach der Gleichung: $2KMnO_4 + 3H \cdot COOH = KHCO_3 + K_2CO_3 + 2MnO_2 + H_2O$ ausführt, der Endpunkt der Titration wegen des ausfallenden MnO_2 nicht leicht erkennen läßt, vollzogen Vff. die Oxydation in stark saurer Lsg., analog der *Best. von Formaldehyd* nach VANINO und SEITTER (Z. f. anal. Ch. **40**. 587; C. **1901**. II. 1217; vgl. auch TREADWELL, Handb. d. analyt. Chem., 2. Aufl., Bd. 2, S. 434). Nach diesen Autoren wird der Formaldehyd in der Kälte glatt zu CO_2 oxydiert, wobei als Zwischenprod. Ameisensäure auftritt. Vff. fanden diese Methode als brauchbar, halten es aber für notwendig, das $KMnO_4$ nicht nur 10 Minuten, sondern mindestens 1 Stunde lang wirken zu lassen. Sie glauben jedoch nicht, daſs diese ziemlich schnell verlaufende Rk. über die Ameisensäure geht, da die Oxydation der letzteren nur die Hälfte Sauerstoff gegenüber dem Formaldehyd verbraucht und demnach noch schneller verlaufen müßte. Vielmehr nehmen sie die Existenz eines zwar intermediären, vorläufig hypothetischen, sehr labilen *Superoxyds* an, welches durch Anlagerung von 1 Mol. O_2 an 1 Mol. Formaldehyd entsteht $[H \cdot CHO + O_2 = H(HO)C:O:O]$ und sehr leicht in CO_2 und W. zerfällt.

Die Oxydation der *Ameisensäure* selbst verläuft in der Kälte sehr langsam; selbst in stark schwefelsaurer Lsg. scheidet sich stets MnO_2 ab. Vff. ließen je 25 ccm Ameisensäurelsg. (= 0,0445 g) mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. und 50 ccm konz. H_2SO_4 (3 Teile S. auf 5 Teile W.) in der Kälte verschlossen im Dunkeln stehen, spülten nach bestimmten Zeiten in einen Erlenmeyerkolben, erhitzten auf ca. 40° und titrierten mit Oxalsäure. Sie fanden, daſs die Rk. unter diesen Bedingungen binnen ca. 6 Stdn., beim Erhitzen in Druckflaschen auf dem siedenden Wasserbade binnen 4 Stdn. beendet ist. Da in der stark schwefelsauren Lsg. eine Selbstzers. des $KMnO_4$ eintritt und infolgedessen zu hohe Werte gefunden werden, empfiehlt es sich, auf 1 Teil H_2SO_4 mindestens 5 Teile W. zu nehmen. Bei genauer Einhaltung dieser Bedingungen lassen sich sowohl die freie Ameisensäure, als auch ihre Salze genügend scharf bestimmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2455—58. 21/7. [11/7.] Berlin. Chem. Inst. von Dr. LEBBIN.) HAHN.

Albert P. Sy, *Bemerkung über die Analyse von Ahornprodukten. — Der Bleiwert.* Bei der Unters. von Ahornprodd. ist die Best. der Malonsäure von besonderem Interesse. Sie wird gewöhnlich ausgeführt, indem man mit neutralem Bleiacetat fällt, das Pb-Salz abfiltriert, mit H_2S zersetzt und die entstehende Malonsäure mit $^1/_{10}$-n. Alkali titriert. Diese Methode führt jedoch nicht immer zum Ziel, weil sich das PbS häufig schlecht abfiltrieren läßt, und die Lsg. zum Titrieren zu dunkel ist. Zweckmäſsiger ist es daher, das Pb gewichtsanalytisch zu bestimmen. Dazu muſs das gefällte malonsaure Salz mehrfach mit HNO_3 und konz. H_2SO_4 abgeraucht und dann wie gewöhnlich als $PbSO_4$ gewogen werden. (Journ. Franklin Inst. **162**. 71—72. Juli. [28/6.] Univ. of Buffalo.) SACKUR.

Talon, *Über die Bildung von Äthern der Glucosen und über die Fehlerquellen, die sie bei dem Nachweis und der Bestimmung der Zucker verursachen.* Die Ätherbildung ist eine Fehlerquelle bei der Zuckeranalyse, dieselbe entsteht immer bei Ggw. von A. und Spuren von S. und steigt mit der Temperatur und der Zeit. Die entstehenden Prodd. haben kein Reduktionsvermögen. Es ist deshalb die Ggw. von A., auch von Methylalkohol bei der qualitativen wie quantitativen Zuckeranalyse zu vermeiden. Glycerin wirkt ebenso esterifizierend wie ein einatomiger A. auf Glucose und Lävulose, doch ist sein Einfluſs bei einiger Verdünnung wesentlich geringer. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 244—45. 15/7.) DITTRICH.

W. Mestrezat, *Bestimmung der Äpfelsäure und einiger fester Säuren in den*

vergorenen oder nicht vergorenen Fruchtsäften. Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des äpfel-, wein- u. bernsteinsauren Ba in 75%ig. A. und der Löslichkeit der Ba-Salze der übrigen, in Fruchtsäften sich findenden, festen, organischen SS., wie Milchsäure, Glykolsäure etc., in dieser Fl. Ein bekanntes Volumen des betreffenden Saftes neutralisiert man mit $Ba(OH)_2$, säuert die Fl. durch 3—4 Tropfen 3%ig. Essigsäure schwach an, konzentriert sie im Vakuum auf 15 ccm, setzt 2 ccm einer 30%ig. Bariumacetatlsg. und darauf so viel A. hinzu, daſs ein 80%ig. A. resultiert. Man sammelt den entstandenen Nd. u. wäscht ihn mit 80%ig. A. aus. Das Filtrat enthält den Zucker, das Glycerin, verschiedene l. Ba-Salze, einen Teil der Farbstoffe und die Hauptmenge der übrigen l. Bestandteile des Saftes. Der Nd. besteht aus äpfel-, wein- und bernsteinsaurem Ba, Gummi, Tannin, Pektin- u. Eiweiſssubstanz. Diesen Nd. verteilt man samt Filter in 12—15 ccm W., säuert dasselbe mit H_2SO_4 an u. verdünnt das Gemisch mit konz. A. auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 ccm. Auf diese Weise werden Gummi, Pektine u. Eiweiſsstoffe gefällt, während die SS. und das Tannin gel. bleiben.

Zur Best. der Weinsäure versetzt man 80 ccm der klaren, filtrierten Fl. mit KCl und Kaliumacetat, verdünnt die Fl. mit dest. W. auf 100 ccm, läſst das Gemisch 48 Stdn. bei 15° stehen, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit 65%ig. A. aus, trocknet und wägt. Das Filtrat enthält nur noch Spuren (0,01%) von Weinsäure; man neutralisiert es mit $Ba(OH)_2$, säuert es wie oben mit Essigsäure schwach an und versetzt es mit so viel A., daſs ein 80%ig. A. resultiert. Man löst den entstandenen Nd. mit Hilfe von etwas HCl in W., fällt das Tannin durch die LABORDEsche Quecksilberlsg. aus, titriert das völlig alkoholfrei gemachte Filtrat in Ggw. von H_2SO_4 mit $^1/_5$-n. $KMnO_4$-Lsg., wodurch die Äpfelsäure oxydiert wird, dampft die Fl. unter Zusatz von Sand zur Trockne und entzieht dem Rückstand die Bernsteinsäure durch Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 185—86. [16/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des Kristallzuckers, des wirklichen Zuckers und der Stärke in der Schokolade.* An der von ROBIN (S. 168) angegebenen Methode weist Vf. verschiedene Fehler nach. Es muſs auch das *Volumen* der Schokolade berücksichtigt und dasselbe ein für allemal an einer Durchschnittsprobe oder in jedem Falle ermittelt werden. — Vf. verwirft ferner die Verwendung von Bleiessig, da dieser Lävulose mit niederschlägt und dadurch das Drehungsvermögen des noch übrigen Zuckers vermindert, und empfiehlt statt dessen eine Lsg. von *neutralem Bleiacetat* (300 g im l.), von der 3—5 ccm zu verwenden sind. — Die *reduzierenden Zucker* dürfen nur auf Invertzucker berechnet werden, eine besondere Unterscheidung ist nicht zu machen, da schon kleine Fehler bei den polarimetrischen Bestst. die Berechnungen ungenau machen können. — Zur *Stärkebest.* eignet sich nach den Erfahrungen des Vfs. besser verd. H_2SO_4 (8 g auf 100 ccm) als HCl, die Erhitzung geschieht gleichmäſsiger durch Kochen auf dem Wasserbad (3 Stunden), auf das gleichzeitig mehrere Kolben, am besten mit Rückfluſskühler versehen, ohne besondere Aufsicht gestellt werden können. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 207—10. 15/6.) DITTRICH.

H. Droop Richmond, *Die Bestimmung des Fettes in homogenisierter Milch.* Da es wahrscheinlich war, daſs in homogenisierter Milch, in welcher das Fett sich durch die Herst. in feinster Verteilung befindet, die Best. desselben Schwierigkeiten machen würde, verglich Vf. die verschiedenen zur Milchfettbest. angewendeten Methoden und fand, daſs die GOTTLIEBsche und die WERNER-SCHMIDsche Methode, besonders wenn das gesamte Fett durch mehrmalige Extraktion ausgezogen wird, sowie die GERBERsche und die Kieselgurmethode fast gleich gute Resultate geben; das Verf. von ADAMS ergab dagegen wesentlich niedrige Werte, so daſs es sich

nicht empfiehlt, dasselbe für homogenisierte Milch anzuwenden. (The Analyst **31**. 218—19. Juli. [2/5.*].) DITTRICH.

H. Droop Richmond, *Die Analyse getrockneter Milch.* Dieselbe erfordert einige Modifikationen der gewöhnlichen Methoden. Gute *Mischung* der Probe ist zunächst erforderlich. *Feuchtigkeit* wird durch Trocknen von 1 g auf dem Wasserbade bestimmt. *Fett* läfst sich nicht durch direkte Extraktion vollständig ausziehen, zu seiner Best. mufs man nach WERNER-SCHMID verfahren, den Fettrückstand mit Petroläther ausziehen und das ungelöst Gebliebene wägen und in Abzug bringen; bei viel anderem als Milchzucker empfiehlt es sich, die äth. Lsg. mit dem gleichen Volumen PAe. zu vermischen und diese Lsg. vor dem Verdampfen mit ammoniakal. W. auszuschütteln. *Milchzucker* wird polarimetrisch bestimmt. 10 g Milchpulver werden unter Zusatz von etwas Ammoniak und W. angerieben, auf 100 ccm aufgefüllt und weiter wie üblich verfahren. Die anderen Bestst. erfolgen nach den üblichen Methoden. — Keine der angeführten Analysen erreicht 100%, da der Milchzucker als wasserfrei berechnet ist, während er wasserhaltig anzunehmen ist; denn übergiefst man auf dem Wasserbad getrocknetes Milchpulver mit W., so sinkt dessen Temperatur ein wenig, ein Zeichen, dafs eine Hydratisation stattgefunden hatte. (The Analyst **31**. 219—24. Juli. [2/5.*].) DITTRICH.

H. Droop Richmond und **E. H. Miller**, *Bemerkungen zu der Steineggerschen Abhandlung über die „Aldehydzahl" der Milch.* Bei der anscheinenden Wichtigkeit der *„Aldehydzahl"* (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 659; C. **1906**. I. 286) prüften Vff. dieselbe nochmals an Molken und Kaseïnlsgg., konnten aber die Erfahrungen STEINEGGERS nicht bestätigen, besonders auch, wenn verschiedene Alkalien zur Titration verwendet wurden; bei $^1/_{10}$-n. Soda erhielten sie im Durchschnitt die Zahl 18,4, mit $^1/_{10}$-n. Strontian dagegen 20,2, letzteres gibt eine bessere Rk. Nach ihren Verss. ist die Aldehydzahl kein vollständiges Mafs weder für die Aminogruppen, noch für die Formalinkondensation. (The Analyst **31**. 224—26. Juli. [2/5.*].) DITTRICH.

W. Loele, *Über die Anwendung von Formalin bei dem Uhlenhuthschen Verfahren.* Für das biologische Verf. zur *Unterscheidung von Eiweifsstoffen und Blut* wird behufs Erzielung keimfreien Injektionsmaterials, sowie zur Konservierung der Blut- und Fleischauszüge entweder eine Formalinkochsalslsg. oder eine Formalinlsg., die $CaCl_2$ und $MgCl_2$ enthält, empfohlen. Präzipitierende Sera können durch Formalinzusatz geschädigt werden. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1053—56. 29/5. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Sarda u. **Caffart**, *Über ein neues Verfahren zur Gewinnung der Häminkristalle in der gerichtlich-medizinischen Diagnostik von Blutflecken.* Ein Tropfen einer frischen oder alten, verd. oder konz. Blutlsg. wird auf einem Objektträger bei mäfsiger Wärme langsam verdunstet, dann nacheinander ein Tropfen Chlorwasser, ein Tropfen Pyridin und ein Tropfen Ammoniumsulfat hinzugefügt und schnell mit einem Deckglas bedeckt. Ohne neuerliche Verdampfung sieht man nun u. Mk. zahlreiche Chlorhämatinkristalle, rhomboidale Stäbchen von verschiedener Gröfse, isoliert oder in Gruppen von intensiver braunroter oder lebhaft roter Farbe. Gleichzeitig sieht man in variabler Zahl, in Sternen-, Büscheln-, Pinselform gruppiert, die intensiv roten Hämochromogenkristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 251—52. 23/7.) RONA.

P. Huber, *Über das spezifische Gewicht und die indirekte Extraktbestimmung des Weins.* Die Berechnung des Extraktgehaltes aus der D. des Weins (*s*) und

des alkoh. Destillats (s_1) ist besonders dann unsicher, wenn der Wein viel CO_2 enthält, da CO_2 mit in das Destillat übergeht und sich vor der Dest. durch kurzes Aufkochen nicht entfernen läfst. Weit besser verwendet man dazu den auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllten Destillationsrückstand, dessen D. ermittelt wird (s_2); der Extraktgehalt ist dann $= s_2 - 1 \times 2400$ in g im l. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 427—30. 30/6. Wädenswil. Chem. Lab. d. Versuchsanst.) DITTRICH.

Karl Simrock, *Zuckerbestimmung im Harn mittels einer Modifikation der Trommerschen Probe.* Das aus Amerika stammende, jetzt als HEINsche Lsg. benutzte Reagens besteht aus 2,0 g $CuSO_4$, 15 g destilliertem W., 15 g Glycerin und 150 g 5%ig. Kalilauge. Das Reagens ist lange haltbar; zur Probe sind 10 bis 15 Tropfen Urin erforderlich. Bei 0,05% Zuckerlsg. tritt während des Siedens die Rk. noch ein. Glucuronsäure in gröfseren Mengen, als sie im Harn vorzukommen pflegt, sowie Chlf. beeinträchtigen den Befund; letzteres ist daher zur Konservierung des Harns nicht zu benutzen. Dafür soll man Glycerin nehmen, das die Rkk. auf Eiweifs, Indikan, Diazo- und Gallenfarbstoffe nicht stört. Terpentin, gewisse Salicylpräparate, die als Medikamente verabfolgt werden, beeinflussen die HEINsche Rk., dagegen geschieht dies nicht durch Jod, Senna, Salipyrin, Salol, Phenacetin, Antipyrin; ebensowenig wirken Eiweifs, Gallenfarbstoffe auf den Ausfall der Rk. ein. Gröfsere Mengen Harnsäure entfärben die Lsg., ebenso stört Kreatinin, aber nur in solchen Mengen, wie es kaum im Harn vorkommt. Eine Vorbehandlung des Harns mit Bleiacetat ist nicht erforderlich. (Münch. med. Wchschr. **53**. 865. 1/5. Frankfurt a. M. Hosp. z. heil. Geist.) PROSKAUER.

Ludwig Lindemann, *Zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn.* Entgegen einigen Angaben stellte Vf. fest, dafs die von ihm modifizierte RIEGLERsche Rk. (**Münch. med. Wchschr. 53**. 448; C. **1906**. I. 1907) durch Ggw. von Harnsäure nicht gestört wird; vorsichtshalber nehme man bei starker Harnsäureausscheidung 5 ccm Harn und 5 Tropfen LUGOLscher Lsg. und schüttele nicht zu stark. Salicylsäure und Aspirin geben die Rk. nicht; Antipyrin gibt sie nur bei Ggw. von grofsen Mengen und die Bindung von Jod erfolgt in ganz anderer Weise, wie durch Acetessigsäure, da das Antipyrin auf Jodzusatz eine braune Fällung gibt, die sich erst allmählich beim Schütteln löst. Das Chlf. zeigt bei Ggw. von Antipyrin u. Jodzusatz häufig statt der rotvioletten Farbe mehr eine rotbraune bis gelbrötliche Färbung. Durch Zusatz von etwas H_2SO_4 oder HCl wird das Jod aus der Acetessigsäure- u. Antipyrinbindung wieder frei, bei Harnsäure tritt dies nicht ein. Der beim Erhitzen von Jod bei Ggw. von Acetessigsäure im Harn auftretende stechende Geruch (Wien. klin. Wchschr. **19**. 37; C. **1906**. I. 707) kann als charakteristische Rk. dafür nicht angesehen werden. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1019—20. 22/5. München. Med.-Klin. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Georg Buchner, *Eine Methode, den Eiweifsgehalt eines Harnes mit hinreichender Genauigkeit für klinische Zwecke in einer Stunde zu bestimmen.* Das Verf. beruht darauf, dafs beim Erhitzen filtrierten, eiweifshaltigen Harns bis zum Kochen, Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 und einer gewissen Menge gesättigter NaCl-Lsg. das koagulierte Eiweifs sich in 1 Stde. so dicht und gleichmäfsig absetzt, dafs man sein Vol. in einem vom Vf. konstruierten Albuminimeter (in %) ablesen kann. Das letztere eignet sich für Harne mit 0,1—3% Eiweifs. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1167. 12/6. München.) PROSKAUER.

L. Rosenthaler, *Das Verhalten von Nesslers Reagens gegen einige Glucoside (speziell Saponine) und Kohlehydrate.* Auf die Abhandlung von VAMVAKAS (S. 167)

bezug nehmend, teilt Vf. mit, daſs er dieselben Erscheinungen, welche VAMVAKAS für das Saponin der Saponaria beschreibt, schon vor längerer Zeit an dem Gypsophila-Saponin beobachtet, aber nicht veröffentlicht habe, weil sie weder allgemeine, noch spezielle Saponinrkk. seien. So gibt NESSLERs Reagens mit den Sarsaparillsaponinen und dem Guajaksaponin in der Kälte keinen gelbroten Nd., sondern im letzteren Falle nur ganz allmählich eine graugrüne Fällung. Die beim Erhitzen der Saponine mit NESSLERs Reagens eintretenden Erscheinungen sind im groſsen u. ganzen bei allen vom Vf. untersuchten Saponinen dieselben, wie beim Saponaria-Saponin, mit Ausnahme der Sarsaparillsaponine, die erst nach sehr langem Kochen, und auch dann nur wenig angegriffen werden.

Salicin gibt mit NESSLERs Reagens in der Kälte einen gelblichen, kristallinischen Nd., der beim Erhitzen grau wird, *Amygdalin* einen gelbroten, schlieſslich braunroten Nd., der beim Erhitzen seine Farbe kaum verändert. Beim Amygdalin reagiert das unter dem Einfluſs der Natronlauge frei werdende NH_3 mit dem NESSLERschen Reagens, während bei den übrigen Glucosiden offenbar die Kohlehydratgruppe in Rk. tritt. Die reduzierenden Zucker, wie Dextrose, Lävulose, Xylose, Maltose, langsam auch Laktose, reduzieren sämtlich das NESSLERsche Reagens, so daſs der zunächst entstehende gelbrote, dann ziegelrote Nd. sehr bald grünlich u. grau wird. Beim Erhitzen ruft auch der Rohrzucker diese Reduktionserscheinungen hervor. (Pharm. Centr.-H. **47**. 581. 19/7.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Klein, Schanzlin u. Becker, *Filterplatten mit durch Drahtgewebe geschützten Filtertüchern*. Filtertücher sacken sich beim Beschicken der Filterpresse leicht in die Löcher der Filterbleche, bezw. in die Kannelierung, wodurch der Durchfluſs der Ablauffüssigkeit gehemmt wird u. die Tücher bald schadhaft werden. Vff. vermeiden diese Übelstände, indem sie zwischen Kannelierung, bezw. gelochtem Blech und Filtertuch ein- oder zweiseitig ein Drahtgewebe mit angemessener Maschenweite anordnen. — DRGM. (Chem.-Ztg. **30**. 744. 1/8. Frankenthal.) HAHN.

A. v. Ihering, *Wasserkolbenluftpumpe von Siepermann-Fudickar*. Die *Luftpumpe*, deren Konstruktion, Leistungsfähigkeit u. Anwendbarkeit ausführlicher in den Originalabhandlungen angegeben ist, beruht auf folgendem Prinzip: Verbindet man einen luftdicht verschlossenen, zu evakuierenden Raum durch ein Saugrohr mit einem Fallrohr und leitet in das obere Ende dieses Rohres einen Wasserstrom mit möglichst geringer senkrechter Geschwindigkeit, so füllt das W. zeitweise den Querschnitt des Fallrohres an dessen Einlauf vollständig aus und bildet einen Wasserkolben, der mit beschleunigter Geschwindigkeit im Rohr niedersinkt. Wächst die Geschwindigkeit des Kolbens über eine bestimmte Grenze, so kann das zulaufende W. den Querschnitt des Rohres nicht mehr ausfüllen, der Wasserkolben reiſst ab, und Luft wird aus dem zu evakuierenden Raum angezogen. Die so entstehende Luftverdünnung zwingt den Wasserkolben in einer bestimmten Höhe des Fallrohres zur Verringerung seiner Geschwindigkeit; infolgedessen bewegen sich die Kolben mit wechselnder Geschwindigkeit im Rohre. Ist ein solcher Kolben am unteren Ende des Fallrohres angelangt, so flieſst das W. noch mit derselben Geschwindigkeit aus, mit der es oben zugeführt wird, während eine unten angekommene Luftsäule mit groſser Geschwindigkeit austritt. Statt W. kann man auch andere geeignete Fll. anwenden. — Auch zur Zusammenpressung von Luft (DRP. 161852) kann diese Anordnung Verwendung finden. Besondere Verwendung aber (DRP. 160907) findet sie zur *Darst. von Fruchtsäften, ätherischen Ölen, Branntw-*

wein etc. im Vakuum, da bei ihr, wenn man immer wieder dasselbe W. hochpumpt, das Aroma aufrecht erhalten bleibt, das bei der gewöhnlichen Kolbenluftpumpe mit der ausgesaugten Luft zum Teil verloren geht. (Chem.-Ztg. **30**. 516—17. 26/5. Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 497—502. 1/7. Berlin.) BLOCH.

Albert Neuburger, *Die Apparate zur Verwertung des Luftstickstoffs.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **18**. 1761; C. **1906**. I. 791.) Es werden diejenigen App. zur Überführung von N in Stickoxyde beschrieben, denen entweder prinzipielle Bedeutung zukommt, oder über welche Betriebserfahrungen vorliegen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 977 bis 985. 1/6. [24/3.] Berlin.) BLOCH.

E. Wagmann, *Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage und ihre Bedeutung für die Textilveredlungsindustrie.* Die Abhandlung enthält die Besprechung des ADAMschen Werkes: „Über den gegenwärtigen Stand der Abwässerfrage“ (1905), aus dem die für die Textilindustrie wichtigsten Punkte eingehend wiedergegeben sind. (Färberzeitung **17**. 222—26. 15/7. 237—40. 1/8.) PROSKAUER.

E. Hartmann u. **F. Benker**, *Der Niedenführsche Intensivbetrieb nach dem D.R.P. 140825.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **19**. 132; C. **1906**. I. 975.) Die Vff. wollen etwaigen falschen oder irrigen Schlüssen der NIEDENFÜHR-LÜTYschen Ausführungen (Z. f. angew. Ch. **19**. 61; C **1906**. I. 878; **18**. 1253; C. **1905**. II. 934) begegnen u. die in Roubaix mit ihren und mit dem NIEDENFÜHRschen Patent erzielten Arbeiten beleuchten. Die von NIEDENFÜHR gewählte *Stellung des Ventilators* gewährt bezüglich der Produktion eines Kammersystems gegenüber der ihrigen keine Vorteile; die Zweiteilung des Gloverturms erschwert den Betrieb unnötig u. macht ihn unrationell u. teurer, die Arbeit mit Überdruck ist zwecklos u. für die Lebensdauer der Bleikammern gefährlich. Die Apparatur NIEDENFÜHRs ist zu wenig einfach u. billig. (Z. f. angew. Ch. **19**. 953—56. 25/5. [14/2.].) BLOCH.

Ottokar Fallada, *Zuckerindustrie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 191—94. 15/7.) MACH.

W. Normann, *Kupferalkalisellulose.* R. LINKMEYER beobachtete bei Verss. zur Herst. von Kunstseide, daſs die bekannte Kupferammonzelluloselsg. auch in NaOH erstarrt. Bringt man Zellulose, etwa Watte in Natronkupferlsg., so quillt sie wie beim Mercerisieren und wird intensiv blau unter Entfärbung der Lauge. Die *Zellulose* vereinigt sich gleichzeitig mit Alkali u. Cu zu einer *Kupferalkalisellulose.* Bei wiederholtem Erneuern der Kupferlauge sättigt sich die Baumwolle mit Cu, u. die *Kupfernatronsellulose* läſst sich durch Waschen mit NaOH von der anhaftenden Kupferlauge befreien, ohne daſs Zers. eintritt; sie ist eine chemische Verb., enthält auf 1 Mol. $C_{12}H_{20}O_{10}$ 1 Mol. CuO, löst sich weder in Alkali, noch in überschüssiger Kupferalkalilauge und wird durch W. zu Hydrozellulose und blaſsblauem $Cu(OH)_2$ dissoziiert; in verd. S. wird sie sofort unter Entfärbung, Lsg. des Cu u. Zurücklassung der Zellulose zers. Beim Vermischen einer Kupferammonzelluloselsg. mit weniger als 4 Vol. $^1/_2$-n. Alkali erfolgt keine Fällung, mit gröſseren Mengen derselben oder mit konz. Alkalilsg. erfolgt sofort Abscheidung der Kupferalkalisellulose in Form glasklarer, blauer Massen, die sich bei genügender Einw. der Lauge bald hornartig anfühlen. Umgekehrt wird Kupfernatronzellulose von verd. NH_3 nicht angegriffen, von überschüssigem konz. NH_3 aber leicht gelöst, aus welcher Lsg. sie durch Lauge wieder flockig ausfällt. Daher bildet sich Kupferalkalizellulose auch sehr leicht in einer Cu-reichen Lauge — durch Vermischen einer Kupferammonlsg. mit NaOH.

Läſst man Kupferammonzelluloselsg. aus feinen Öffnungen in ein Laugenbad

austreten, so erzielt man glasklare, blaue, elastische Fäden, die sich bequem aufspulen lassen. Verd. SS. entfärben diese Fäden in wenigen Augenblicken u. zers. sie unter Zurücklassung der Zellulose in Fadenform. Die aus Kupfernatronzellulose hergestellten Fäden sind, im Gegensatz zu den aus der Ammonlsg. hergestellten, auch nach ihrer Behandlung mit S. glasklar und nur minimal opalisierend. Die Kupferalkalizellulose hat bereits Anwendung in der Industrie gefunden. (Chem.-Ztg. **30**. 584—85. 13/6.) BLOCH.

W. Fahrion, *Fettanalyse und Fettchemie.* Bericht über Lage und Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 985—93. 1/6. 1044—53. 8/6. [17/3.].) BLOCH.

Josef Hoffmann, *Studien über das Knappsche Borultramarin.* (Vgl. KNAPP, DINGL. Pol. J. **233**. 479.) Erhitzt man in einem Porzellantiegel entwässerten Borax über der Gebläseflamme zum Schmelzen und trägt in das klare Boraxglas Na_2S ein, so färbt sich der Schmelzfluß gelb, bei größeren Sulfidmengen braun oder schwärzlich. Bei weiterer Erhitzung wird die Farbe lichter und verschwindet endlich wie bei einem Silikatglas. Setzt man jedoch zu einem gelb oder braun gefärbten Boraxglase, nachdem das Aufschäumen der Masse beendigt ist, Borsäure, so färbt sich der Glasfluß braungelb bis schmutzigbraun, bei größeren Mengen Borsäure aber blau, wobei der Glasfluß gleichzeitig zähflüssig wird. Die Färbung ist je nach den dem Boraxglas zugesetzten Mengen *Natriumsulfid* einerseits, *Borsäure* andererseits heller, bald dunkler bis undurchsichtig schwarz, bald grün. Für ein tiefblaues *Borultramarin* bewährt sich das Mischungsverhältnis Borax 3,6 g, Borsäure 1,5 g u. Na_2S 0,9 g. Grüne oder braune Färbungen lassen sich durch Zusatz von Borsäure wieder in reines Blau überführen. Blaue Schmelzen von gleichem Verhalten entstehen auch bei Einführung von Schwefel in eine Borax-Borsäure-Schmelze, bei Verwendung der korrespondierenden K-Verbb. statt der Na-Verbb. und beim Zusammensammenschmelzen von (viel überschüssigem) B_2O_3 und Na_2S allein (2 g Na_2S auf 17 g B_2O_3).

Aus Borsäure oder Borax u. S allein entsteht keine blaue Schmelze, dagegen, wenn man einer durch S gelb gefärbten Boraxschmelze P_2O_5 oder Alaun zusetzt, oder wenn man der durch S oder Na_2S gelb gefärbten Boraxschmelze einige Tropfen H_2SO_4 oder HCl oder einige SO_3-Kriställchen zusetzt und erhitzt. Ein Überschuß an H_2SO_4 oder SO_3 wandelt die blaue in eine weiße, glasige Schmelze um. Am besten säuert man die Boraxmasse mit HCl an und führt nachträglich Na_2S ein. Leitet man in eine Natriumtriboratlsg. H_2S ein, so entsteht beim Eindampfen eine schaumige M., die beim Ausschmelzen blau wird. Ähnliche Schmelzen erhält man aus dem Phosphorsalz unter Anwendung von Na_2S, bezw. S u. B_2O_3. — Bei Anwendung von Borax und Borsäure kann Na_2S durch CaS, BaS u. SrS ersetzt werden, diese liefern aber nie so tiefblau gefärbte Gläser, mit Borsäure allein entstehen keine homogenblauen Schmelzen, die B. schwer schmelzbarer Borate dürfte die Entstehung homogener Schmelzen verhindern. Azurblaue Färbungen entstehen, wenn man über ein Gemisch von entwässertem Borax und B_2O_3, wie es zur Herst. von Ultramarin verwendet wird, trockenen H_2S oder CS_2 leitet. — Mit *Selen* gibt Borax eine lichtrosa Schmelze, mit mehr Selen eine rotbraune, welche durch B_2O_3 scharlachrot wird. Der Phosphorsalzschmelze erteilt Selen, mit oder ohne B_2O_3, eine graue, graphitähnliche Färbung. — *Tellur* wird von Borax nur spärlich gelöst, *Natriumtellurid* färbt die Boraxschmelze gelb, braun bis schwarz, B_2O_3 verfärbt den Schmelzfluß mißfarbig (nach dem Erkalten erscheint er braun), die Phosphorsalzschmelze liefert damit ein rotbraunes Glas, das auf B_2O_3-Zusatz bernsteingelb wird.

Analyse u. Eigenschaften. Gegenüber atmosphärischen Einflüssen scheint blaues Borultramarin ziemlich widerstandsfähig, besonders solches aus chemisch

reinem Material; es hat Härte 5, das Pulver ist hellblau, blaue Borultramarine sind wl. in W., die Lsg. ist farblos und reagiert alkal. Verd. HCl löst schon in der Kälte und entwickelt beim Kochen viel H_2S; die blauen Borate hinterlassen einen in W. unl. Rückstand, hauptsächlich SiO_2. Das Sulfid des Ultramarins läßt sich mittels $ZnSO_4$ als ZnS ausfällen. Das Filtrat entwickelt mit Zn u. HCl H_2S. Das Borultramarin dürfte thiosulfatfrei sein, jedoch ein Sulfid, bezw. Sulfit enthalten. Die Sulfidmenge ist in schwarzen Boraten größer als in durchsichtigen blauen. Die Zus. ist 1,07% Gesamtschwefel, 1,38% SiO_2, 1,49% Al_2O_3 + Fe_2O_3, 25,81% Na_2O, 70,3% B_2O_3 (SiO_2 u. zum Teil auch Fe_2O_3 + Al_2O_3 stammen aus dem Tiegel). Gewöhnlichen Kieselsäureaufschlüssen mit K_2CO_3 + Na_2CO_3 widersteht die Farbe; bei wiederholtem Eindampfen der wss. Lsg. tritt Entfärbung ein. Weder Körper der dritten Gruppe, noch SiO_2 sind zur Erzeugung von Borultramarin nötig; solche SiO_2-freie blaue Ultramarine lösen sich ohne Rückstandsbildung. Der Sulfidschwefel ist in den ersten Phasen des Schmelzflusses am meisten vorhanden, vermindert sich im Laufe des Glühprozesses und ist im farblosen Glas nicht mehr nachzuweisen; grüne Borgläser enthalten Na_2S, überhaupt mehr S als die blauen.

Mikroskopische Unters. Darüber sei auf das Original verwiesen. Im Gegensatz zu KNAPP fand Vf., daß die schwarzen Gläser homogen, meist blau gefärbt und ohne Kristalleinschlüsse waren, u. daß blaues Borglas bei fortgesetztem Schmelzen in der Weißglut nicht nochmals schwarz werde. Die Färbung läßt sich nicht ohne weiteres auf optischer Grundlage erklären.

Elementarer Schwefel, auch die in ihrer Existenz noch unbewiesene blaue oder schwarze Modifikation sind nicht darin enthalten. Die Ggw. von Luft zur B. des blauen Ultramarins ist nicht erforderlich. Aus Verss. des Zusammenschmelzens von B_2S_3 mit Na_2O oder mit Na oder mit Borax folgt, daß beim blauen Borultramarin nur eine teilweise Substitution des O im B_2O_3 erfolgt. Mono- und Diborate geben kein blaues Ultramarin, erst Triborate; besonders schöne Gläser liefern aber Tetraborate. Die tiefsten Färbungen gab ein K-Borat der Zus. 23,86% K_2O und 76,14% B_2O_3. — Völlig *wasserfreien*, leicht pulverisierbaren, nicht glasigen *Borax* erhält man, wenn man die Boraxmasse bei 100° vertrocknet, die Masse pulvert u. sie längere Zeit der Temperatur der B_2O_3-Schmelze (880°) aussetzt. Er ist sehr hygroskopisch. — Den WÖHLERschen *blauen Schwefel* (aus $FeCl_3$-Lsg. und H_2S-Wasser) erhält man nur, wenn das H_2S-Wasser konzentriert ist und im Überschuß zugegeben wird. Die blaue Färbung könnte auch einer unbeständigen Eisenverb. zukommen. — Trägt man in entwässertes *Phosphorsalz* Na_2S u. P_2O_5 ein, so kann man bei einem bestimmten Verhältnis der Substanzen von ca. 900° eine himmelblaue bis indigoblaue Färbung erlangen, die beim Erkalten vollständig verschwindet u. beim Erhitzen wieder erscheint.

Beziehung zwischen Bor- und Al-Ultramarinen. Beide erscheinen als homogene Körper, die, mit HCl versetzt, H_2S entwickeln und hohe Temperaturen nicht ohne Entfärbung ertragen. Oxydation, wie Schmelzen im O-Strom, sowie Glühen mit Salpeter und $KClO_3$ bewirken Entfärbung. Glühen im H-Strom wirkt auf beide bei niederen Temperaturen analog, endet bei den höchsten Temperaturen mit der Zerstörung des Farbstoffs bei den Borultramarinen. Durch nascierenden H und andere Reduktionsmittel werden beiderlei Ultramarine zerstört. Die Entstehung der Blaufärbung bei Borultramarinen beginnt bei etwa 700°, bei welcher Temperatur nach GUIMET auch die Färbung der Aluminiumultramarine beginnt. Die Verss. des Vf. stützen die Annahme, daß Na_2S und elementarer S als solche nicht im blauen Ultramarin als wesentliches Prinzip vorhanden sind. Das im Kieselsäure-Aluminiumultramarin auftretende Sulfat, sowie Thiosulfat, ist, nach dem Verhalten des Borultramarins zu schließen, als Verunreinigung anzusehen. Die Sulfite im Borultramarin können zum Teile bei der Substitution des O entstanden

sein. W., sowie Ggw. von Luft, spielt für die B. der Borultramarine keine Rolle. Grünes oder blaues Kieselultramarin erleidet in der Boraxschmelze Zers. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1089—95. 15/6. [26/3.] Elbogen.) BLOCH.

Otto Schmidt, *Die künstliche Darstellung des Kampfers aus Terpentinöl.* Vf. hat, um die von der Praxis eingeschlagenen Wege zu verfolgen, quantitative Verss. mit zwei verschiedenen Terpentinölsorten des Handels angestellt. Er verfolgte die nachstehenden Verff.:

A. Terpentinöl $\xrightarrow{HCl}$ { flüss. Pinenhydrochlorid $\xrightarrow{-HCl}$ Terpene; festes Pinenhydrochlorid $\xrightarrow{-HCl}$ Kampfen $\longrightarrow$ Isobornylacetat $\longrightarrow$ Isoborneol $\longrightarrow$ Kampfer;

B. Terpentinöl $\longrightarrow$ + Oxalsäure oder Salicylsäure { Limonen; Bornylester $\xrightarrow{KOH}$ Borneol + Isoborneol $\xrightarrow{O}$ Kampfer; Isobornylester;

und:

C. Terpentinöl $\longrightarrow$ + o-Chlorbenzoesäure { Limonen; Bornylester; Isobornylester.

Das Resultat der Verss. ist, daſs ein wesentlicher Unterschied in der Ausbeute nicht festzustellen war; die Ausbeute an Kampfer betrug etwa 25% des angewandten Terpentinöls, 50% des letzteren werden in Form von Abfallterpenen (Limonen etc.) erhalten. Die Überführung von *Pinen* in Bornyl- und Isobornylester gelingt auch leicht mit o-Chlorbenzoesäure; sie ist, weil beständiger als die Salicylsäure, dieser vorzuziehen. — Zur *Darst. von o-Chlorbenzoesäurebornyl- und -isobornylester* erhitzt man 110 g o-Chlorbenzoesäure mit 105 g Terpentinöl längere Zeit, gibt Sodalsg. zu und destilliert das erhaltene Öl mit Wasserdampf; die nach Limonen riechenden Terpene gehen über, der Ester bleibt zurück; versetzt man den Rückstand mit 150 g Stangenkali und destilliert von neuem, so geht *Borneol*, gemischt mit wenig Isoborneol u. öligen Nebenprodd. über. (Die Chem. Ind. **29**. 241—44. 15/5. [20/3.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

J. Merrit Matthews, *Das Reinigen von Baumwolle.* Baumwolle muſs gereinigt werden, bevor sie gefärbt oder gebleicht werden kann, da sie etwa 3% Verunreinigungen enthält. Diese bestehen zum gröſsten Teil aus einem wachsartigen Überzug. Zur Reinigung dienen 2 Methoden, 1. die Behandlung mit Alkali, durch welche das Wachs in eine Emulsion verwandelt wird, und 2. das Auflösen der fett- und wachsähnlichen Bestandteile in einem Öl, z. B. Türkischrotöl. Welches Verf. das bessere ist, hängt von dem Zwecke ab, zu dem die Baumwolle Verwendung finden soll. Unter diesem Gesichtspunkte werden die Methoden diskutiert. (Journ. Franklin Inst. **162**. 25—30. Juli. [3/5.*].) SACKUR.

M. Klar, *Neuerungen auf dem Gebiete der Holzverkohlung.* Der Vf. hat eine Vorrichtung gefunden, durch welche bei der Holzverkohlung eine direkte Gewinnung teerfreien Holzessigs ermöglicht wird. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1319—23. 27/7. [5/5.] Hannover.) FRANZ.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12o. Nr. 172217 vom 20/4. 1905. [22/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats.* Die Isolierung des Formaldehydsulfoxylats, $CH_2O \cdot NaHSO_2$, konnte bisher ausgeführt werden durch eine trennende Kristallisation der nebeneinander aus Hydrosulfit bei der Umsetzung mit Formaldehyd entstehenden Verbb. oder, indem man bei der Umsetzung des Hydrosulfits mit Formaldehyd zugleich Natronlauge zusetzt, so daſs die schweflige S. als neutrales Sulfit vorhanden ist, das durch A. gefällt und so abgeschieden werden kann. Es wurde nun gefunden, daſs die Formaldehydsulfoxylsäure in Form eines wl. Zinksalzes von neben ihr vorhandenem Sulfit getrennt werden kann. Das Verf. besteht darin, daſs man eine Lsg. von *Formaldehydzinkhydrosulfit* mit einem Alkali, am besten Natriumcarbonat, versetzt. Es scheidet sich dann ein Formaldehydzinksulfoxylat aus. Die Umsetzung scheint im Sinne folgender Gleichung zu verlaufen:

$$2(ZnS_2O_4 \cdot 2CH_2O) + Na_2CO_3 + 3H_2O = 2(ZnSO_2 \cdot CH_2O \cdot H_2O) + 2(NaHSO_2 \cdot CH_2O) + CO_2.$$

Das Reduktionsvermögen der Lsg. in der Wärme nimmt in dem Maſse ab, wie die Ausscheidung des basischen Formaldehydzinksulfoxylats zunimmt, und verschwindet bei genügender Sodamenge so gut wie vollkommen. Ein Überschuſs an Soda aber zerlegt das gefällte Salz unter Rückbildung des löslichen Formaldehydnatriumsulfoxylats. Das ausgeschiedene Salz kann abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Das Formaldehydzinksulfoxylat ist eine wl., kristallinische Verb., die sich unverändert an der Luft hält.

Kl. 12o. Nr. 172653 vom 5/5. 1904. [6/6. 1906].

P. Coulin, Genf, *Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $C_{13}H_{22}O_2$.* Bei der Einw. von konz. Säuren auf *Pseudojonon*, und zwar in der Kälte u. bei mäſsiger Temperatur, entstehen, wenn die Einw. nicht bis zur vollständigen Umwandlung des Pseudojonons in Jonon getrieben wird, nicht nur Jonon, KW-stoffe und Harze, sondern auch noch ein gewisser Anteil von Körpern, deren Destillationstemperatur höher liegt, als diejenige der KW-stoffe, des Jonons oder des Pseudojonons. Die Menge dieser Körper hängt im wesentlichen von der Dauer der Einw., von der Konzentration und Art der angewendeten S., sowie von der Temperatur, bei der die Einw. stattfindet, ab. Es wurde nun gefunden, daſs dieser höher siedende Anteil in der Hauptsache aus zwei Körpern der gleichen chemischen Formel $C_{13}H_{22}O_2$ besteht, und daſs es sich bei dem einen um Pseudojononhydrat und bei dem anderen um einen neuen Körper handelt, der anscheinend mit dem bereits von Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1898**. 855) vermuteten zyklischen Zwischenprod. identisch ist. Diese beiden Körper lassen sich ziemlich leicht trennen dank der Eigenschaft des Pseudojononhydrats, sich in Alkalisulfitlsgg. leicht zu lösen, während der neue Körper darin nicht l. ist. Die weitere Reinigung geschieht mittels Wasserdampfdest., wodurch die flüchtigen Bestandteile entfernt werden. Es empfiehlt sich jedoch, diese Behandlung mit Wasserdampf der Trennung mit Sulfiten vorausgehen zu lassen, da in dem Gemenge etwa vorhandenes Pseudojonon und β-Jonon zum Teil in die Sulfitlsg. übergehen können. Bei Verwendung von Natriumbisulfit an Stelle von Natriumsulfit

nimmt die Auflösung des Pseudojononhydrats mehr Zeit in Anspruch. Die dem *Pseudojononhydrat* isomere Verb. $C_{13}H_{22}O_2$ wird als dickflüssiges Öl, D. nahezu 1, $Kp_{10,5}$. 166,8—169,8° und $n_D^{21} = 1{,}50647$, erhalten. Das Öl erstarrt nach einiger Zeit zu Kristallen, die mit PAe. gewaschen und getrocknet gegen 80° schm.; das Semicarbazon kristallisiert aus verd. A. in schuppenförmigen Kristallen, die bei 228° unter Zers. und Gasentw. schm.

Kl. 12e. Nr. 172654 vom 15/9. 1903. [2/7. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion.* Das Verf. zur Darst. organischer Verbb. durch elektrolytische *Oxydation* oder *Reduktion* ist dadurch gekennzeichnet, daſs man die entsprechenden Ausgangsmaterialien bei Anwesenheit von *Vanadinverbb.* im sauren Bade der elektrolytischen Behandlung unterwirft. Hierbei ist ein organisches Lösungsmittel nicht erforderlich, und man kann auch ohne Diaphragma arbeiten. Jeder der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins kommt ein bestimmtes Reduktions-, bezw. Oxydationspotential zu, d. h. die verschiedenen, im elektrolytischen Bade erzeugten Oxyde des Vanadins haben auf organische wie anorganische Körper eine verschieden starke Reduktions-, bezw. Oxydationswirkung. So wird durch V_2O_3 Azobenzol zu Benzidin reduziert, ohne Einw. jedoch ist dieses Oxyd auf *Indigo*, zu dessen Reduktion das höhere Potential des V_2O_3 erforderlich ist. Die höheren Vanadinoxyde (V_2O_4 u. V_2O_5) lassen sich für Oxydationszwecke verwerten, doch gibt die Reduktion der Schwefelsäure zu SO_2 durch V_2O_4 in h. konz. schwefelsaurer Lsg. auch ein Beispiel für die Reduktionswirkung dieses Oxyds (Z. f. anorg. Ch. **35**. 156). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Anthrachinon* aus *Anthracen* unter Anwendung 20%iger Schwefelsäure, in welcher Vanadinsäure zu einem Gehalt von 2%, bezogen auf wasserfreie Schwefelsäure, gel. ist; ferner für die Darst. von *Chinon* u. *Hydrochinon* aus *Anilin*, sowie von *Benzidin* aus *Azobenzol* und aus Azoxybenzol.

Kl. 12e. Nr. 172724 vom 14/4. 1905. [2/7. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäureamiden.* Beim Erhitzen von *Salicylaldehyd* mit *Malonamid* oder dessen n-Substitutionsprodd. entstehen gemäſs folgender Gleichung Cumarincarbonsäureamide:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + CH_2\begin{cases}CO\cdot NR_2\\CO\cdot NR_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O-CO\\CH:C\cdot CO\cdot NR_2\end{cases} + H\cdot NR_2 + H_2O.$$

Cumarincarbonsäureamid, aus Salicylaldehyd u. Malonamid, bildet lange, weiſse, verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 268—269°; l. in verd. A., Methylalkohol, Essigester, sll. in Eg., wl. in anderen Lösungsmitteln. — *Cumarincarbonsäureanilid*, aus Salicylaldehyd und Malonanilid, bildet lange, gelbe Nadeln, F. 250°; ll. in Aceton, Essigester, Amylalkohol; mäſsig l. in h. Eg., 96%igem A., Methylalkohol, Toluol, Xylol, wl. oder unl. in Bzl., Chlf., Petroläther, Lg. u. W. — Das *Cumarincarbonsäuremethylamid* kristallisiert in langen, feinen Nadeln, F. 172—173°, das *Cumarincarbonsäuremethylanilid* in weiſsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit grünlichem Schimmer, F. 139—140°. Die Amide sollen besonders zur Darst. von Cumarin technisch verwendet werden.

Kl. 12e. Nr. 172877 vom 13/4. 1902. [2/7. 1906].

Louis Blumer, Zwickau i. S., *Verfahren zur Herstellung eines dem Schellack ähnlichen harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung.* Es wurde gefunden, daſs durch Kondensation von *Phenol* mit *Formaldehyd* unter

Anwendung von organischen *Oxysäuren* als Kondensationsmittel ein harzartiges Prod. gebildet wird, welches die Eigenschaften der *Harze* aufweist und namentlich für die Herst. von *Lacken* und *Polituren* einen billigen Ersatz für Schellack und andere zu diesem Zweck bisher verwendete teure Harze zu bilden vermag. Das Prod. ist zum Unterschied von bekannten ähnlichen Kondensationsprodd. ll. in den für die Lack- und Politurbereitung allgemein gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie A., Ä., Terpentinöl u. dgl. Dabei geben die so erzeugten Lsgg. glasige Polituren, welche die natürliche Farbe der zu polierenden Hölzer erhalten, und welche nicht allein mit Seife, sondern auch mit Soda abwaschbar sind. Die als Kondensationsmittel benutzte Weinsäure wird in Form einer gesättigten Lsg. in Formaldehyd verwendet; nach der Vermischung mit dem Phenol wird die Temperatur bis zum Kp. gesteigert.

Kl. 12p. Nr. 172404 vom 4/2. 1905. [18/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165649 vom 24/11. 1904; vgl. C. **1906**. I. 300.)

Albert Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daſs an Stelle der Mineralsäuren in dem Verf. des Hauptpat. 165649 zur Umwandlung der *Dialkylthiobarbitursäuren* in *Dialkylbarbitursäuren* auch organische SS. oder saure Salze, wie Bisulfit, verwendet werden können. Als solche SS. kommen praktisch in Betracht z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Toluolsulfosäure. Die Hydrolyse der Thiobarbitursäuren erfolgt auch durch diese SS. beim Kochen in wss. Lsg., schneller erfolgt die Umsetzung beim Erhitzen unter Druck.

Kl. 12p. Nr. 172683 vom 25/7. 1902. [25/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 164663 vom 6/12. 1900; vgl. C. **1906**. I. 513.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen*. Das Verf. des Hauptpatents zur Darst. von *Wismutoxyd* in kolloider Form besteht darin, daſs man auf l. Wismutsalze in Ggw. überschüssigen Alkalis die nach dem Verf. der Patente 129031 und 133587 (vgl. C. **1902**. I. 687 u. II. 491) erhältlichen Alkalisalze von Eiweiſsspaltungsprodd. einwirken läſst. Es wurde nun weiter gefunden, daſs man zu Wismutpräparaten gleicher Beschaffenheit gelangt, wenn man die in der Patentschrift 117269 (vgl. C. **1901**. I. 348) beschriebene *Wismuteiweiſsverb.* — *Bismutose* — mit verd. Natronlauge in der Wärme behandelt. Es ist nicht erforderlich, die getrocknete Wismuteiweiſsverb. zu verwenden; es genügt, wenn man die nach dem zuletztgenannten Verf. dargestellten, sorgfältig ausgewaschenen Prodd. in feuchtem Zustande anwendet. Löst man die Bismutose in Natronlauge auf, so läſst sich aus der erhaltenen Lsg. durch Neutralisieren der Natronlauge die angewendete Wismutverb. wieder unverändert ausfällen. Erwärmt man aber die Lsg., so wird nach einiger Zeit durch Neutralisation der Lauge aus der Lsg. nichts mehr ausgefällt. Wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, so hat auch der Übergang des Wismuteiweiſssalzes in das kolloidale Wismutoxyd stattgefunden.

Kl. 12p. Nr. 172684 vom 11/8. 1905. [22/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1·2·2′·1′-Anthraxin*. Beim Verschmelzen des β-Aminoanthrachinons mit Ätzalkalien entsteht bekanntlich nach dem Verf. der Patentschrift 129845, Kl. 22b, der unter dem Namen „*Indanthren*“ im Handel befindliche blaue Farbstoff, der als ein N-Dihydro-1·2·2′·1′-anthrachinonazin anzusprechen ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3410). Es wurde nun gefunden, daſs, wenn man an Stelle des β-Aminoanthrachinons das *β-Anthramin* der Einw. der Alkalischmelze aussetzt, die Muttersub-

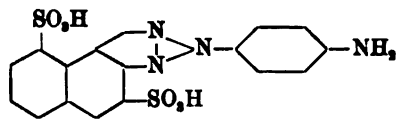
stanz des Indanthrens, das bisher nur schwer zugängliche von SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3442) beschriebene *1·2·2'·1'-Anthrasin* in guter Ausbeute erhalten wird.

Kl. 12p. Nr. 172725 vom 17/11. 1901. [25/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; frühere Zus.-Pat. 171936. 171937. 171938; vgl. C. **1906**. II. 572.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweifsspaltungsprodukten.* Im Patent 171936 wurde eine Abänderung des Verf. des Patentes 170434 zur Gewinnung von *Kupfereiweifsverbb.* beschrieben, durch welche die Dialyse umgangen wird. Nach dem dort beschriebenen Verf. gelingt es aber nur, Verbb. mit etwa 8% Kupfer zu erhalten. Es wurde nunmehr gefunden, dafs, wenn man der Mischung von Eiweifsspaltungsprodd. und Kupferhydroxyden noch Ammoniak zusetzt, es leicht gelingt, Verbb. von höherem Kupfergehalt (12—15%) zu erhalten, ohne dafs hierbei die Dialyse notwendig wäre, da beim Eindampfen das Ammoniak entweicht.

Kl. 22f. Nr. 170513 vom 18/10. 1904. [15/5. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung violetter Farblacke.* Wertvolle, violette Farblacke werden nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden aus dem Azofarbstoffe erhalten, der durch Kombination der *p-Aminophenylnaphtyl-1,2-triazol-3,8-disulfosäure* (s. nebenst. Konstitution) mit *β-Naphtol-3,6-disulfosäure* entsteht. Der den neuen Lacken zu Grunde liegende Azofarbstoff wird dargestellt, indem man die *1-Naphtylamin-3,8-disulfosäure* mit *p-Nitranilin* sauer oder alkalisch kombiniert und den gebildeten Farbstoff mit Oxydationsmitteln behandelt, wodurch die Schliefsung des Triazolringes erfolgt. Durch Reduktion der Nitrogruppe mit sauren oder alkal. Reduktionsmitteln, Diazotieren der gebildeten Aminoverb. und Kuppelung mit β-Naphtol-3,6-disulfosäure in der üblichen Weise erhält man den gewünschten Azofarbstoff.



Kl. 22f. Nr. 171460 vom 7/5. 1904. [26/5. 1906].

Gustav von Rockenthien, Köln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Darstellung einer weifsen Deckfarbe.* Die sogenannte „*Bleiweifsfarbe*" wird bekanntlich durch Vermischen, bezw. Vermahlen von Schwerspat und Bleiweifs in trocknem Zustande hergestellt, was mehrfache Übelstände zur Folge hat. Diese werden nun dadurch vermieden, dafs man auf chemischem Wege zunächst eine Umsetzung von *Bariumhydroxyd* mit in W. suspendiertem *Bleisulfat* in *Bleihydroxyd* und *Bariumsulfat* vornimmt u. dieses zufolge der Umsetzung in äufserster, durch mechanische Mittel gar nicht erreichbarer Feinheit und inniger Vereinigung und Verteilung erhaltene Gemisch der Einw. von *Kohlensäure* aussetzt, wodurch das Bleihydroxyd des Nd. in Bleiweifs umgewandelt wird. Um die Rk. zwischen dem Bariumhydroxyd und dem Bleisulfat zu beschleunigen, setzt man dem W., welches zur Verteilung des Bleisulfats dient, erst eine geringe Menge Natronlauge zu, erwärmt das Gemisch und gieſst dann erst nach und nach die h. Bariumhydroxydlsg. in dasselbe. Nach erfolgter vollkommener Umsetzung wäscht man den entstandenen Nd. durch Dekantation aus, setzt etwas Bleizuckerlsg. zu und leitet Kohlensäure ein, bis eine abfiltrierte Probe mit Quecksilberchloridlsg. kein basisches Bleiacetat mehr anzeigt.

Kl. 22f. Nr. 171872 vom 23/3. 1904. [21/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 167172 vom 19/2. 1904; vgl. C. **1906**. I. 799.)

Henry William de Stucklé, Dieuze, Els.-Lothr., *Verfahren zur Darstellung*

von Schwefelzink. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daſs statt von Bariumzinkat u. Schwefelbarium von *Zinkoxydalkali* u. *Schwefelalkali* ausgegangen wird, infolgedessen das gewonnene Schwefelzink von den wl. Erdalkalihydraten, z. B. Barythydrat, frei bleibt und daher in einer gröſseren Reinheit gewonnen wird. Die Ausführung des Verf. geschieht etwa wie folgt: Will man z. B. gleichzeitig *Ätznatron* u. *Schwefelzink* gewinnen, so wird in einem geschlossenen metallischen Gefäſs gekörntes Zink im Überschuſs mit Ätznatronlauge gekocht, wobei Eisenspäne zur Erleichterung der Entw. des Wasserstoffs beigegeben werden können. Ist bei der Einleitung des Prozesses die gewünschte Zinkmenge gelöst, u. ist auſserdem noch unzersetztes Alkalihydrat vorhanden, so läſst man Schwefelalkalilauge allmählich hinzutreten, wobei das Rührwerk beständig umläuft, um zu verhindern, daſs das fein verteilte, suspendierte Schwefelzink sich zu Boden setzt. Es ist also während des Verlaufs des Prozesses gleichzeitig Zink, Ätznatron u. Schwefelnatrium im Behälter vorhanden. Der Zusatz von Schwefelalkali wird hierbei so geregelt, daſs seine Menge gerade zur B. des Schwefelzinks ausreicht, damit ein Überschuſs vermieden wird, der ja schädlich ist. Nach beendeter Rk. läſst man nicht den ganzen Inhalt des Gefäſses ab, sondern nur etwa $^4/_5$. Der verbleibende Rest sichert die Kontinuierlichkeit des Betriebes, indem nur Schwefelalkali und Zink zur Fortsetzung der Rk. hinzugesetzt zu werden braucht. Das neue Verf. erzeugt ein sehr feines, weiſses Schwefelzink, welches sich auſserordentlich weich anfühlt u. eine gröſsere Deckkraft besitzt, als das nach den bisher bekannten Verff. erhaltene; auſserdem sind die Lsgg. von Alkalihydrat, die hierbei entstehen, sehr hochprozentig, z. B. eine Ätznatronlsg. von 35° Bé.

Kl. 22*f*. Nr. 172410 vom 28/6. 1905. [25/6. 1906].

Léon Brunet, Brioude, Frankr., *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Antimon- und Arsenfarben.* Die Herst. von *Schwefelantimon* oder *Schwefelarsen*, ersteres auch als *Antimonzinnober* und *Antimonmennige* bekannt, geschieht nun in einfachster Weise unter Vermeidung wertloser Ablaugen und der Entwickelung von Schwefelwasserstoff dadurch, daſs Lsgg. von *schwefelantimonsauren* oder *schwefelarsensauren Alkalien* oder *Erdalkalien* etc. mit den bei der Röstung von Schwefelmetallen, besonders Antimonmineralien, erzeugten Gasen, deren Hauptbestandteil Schwefeldioxyd ist, behandelt werden. Dabei werden Lsgg. von unterschwefligsauren Alkalien, die später zur Fabrikation von Antimonrot oder Antimonzinnober Verwendung finden, gewonnen. Bei der Benutzung von *schwefelantimonsaurem Barium* erhält man eine ausgezeichnete billige Farbe von braunem Schwefelantimon u. unterschwefligsaurem Barium, die zusammen niedergeschlagen werden.

Kl. 22*f*. Nr. 172465 vom 23/5. 1903. [25/6. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung neuer, wasser- und öllöslicher Salze von Farbbasen.* Wasserlösliche Salze von Farbbasen werden nun dadurch erhalten, daſs man eine wasserunlösliche *höhere Fettsäure*, z. B. *Ölsäure*, *Ricinusölsäure*, eine Farbbase, z. B. *Benzylviolettbase*, *Rhodamin*, *Viktoriagrün* etc., und ein Alkali oder alkal. reagierendes Salz (Soda, Borax, phosphorsaures Natrium) oder ein Alkalisalz einer wasserunl. höheren Fettsäure miteinander in Rk. bringt dadurch, daſs man entweder die wasserunl. Verbb. aus den höheren Fettsäuren u. Farbbasen mit Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen oder Alkalisalzen höherer Fettsäuren, oder die Farbbasen mit einem Überschuſs von neutralen oder alkal. Alkalisalzen höherer Fettsäuren, oder Salze von Farbbasen mit überschüssigen Alkalisalzen höherer Fettsäuren behandelt, oder die drei genannten Komponenten gleichzeitig in Rk. bringt. Soll das neue Verf. zur Gewinnung von geschönten *Buchdruckfarben* dienen, so werden die vorgenannten Rkk. in Ggw.

eines Buchdruckfirnisses oder seiner einzelnen Komponenten vorgenommen. Die nach dem neuen Verf. dargestellten einerseits wasserlöslichen, andererseits öllöslichen Prodd. eignen sich ausgezeichnet zum *Färben von Paraffin*, *Wachs* u. *Buchdruckfirnis*, *Siegellack* etc., sowie zum Schönen von Buckdruckfarben, während Prodd., welche freie Ölsäure oder andere freie, fl. Fettsäuren enthalten (Pat. 147632; C. **1904**. I. 62) zu Druckzwecken beispielsweise wegen ihrer Eigenschaft, „durchzuschlagen" u. beim Drucken Ränder zu geben, weniger geeignet sind. Die neuen Prodd. haben noch den ganz besonderen Vorzug, im Gegensatz zu freie Ölsäure etc. enthaltenden Fettfarben an der Luft zu trocknen, was sie als Schönungsmittel zu Buchdruckfirnis besonders wertvoll macht.

Kl. 22g. Nr. 170133 vom 3/6. 1904. [19/4. 1906].

Karl Mann, Zürich, *Verfahren zur Emulgierung von Asphalt und ähnlichen mit Wasser nicht mischbaren Stoffen*. Um *Asphalt*, *Pech*, *Teer*, *Harz*, *Erdwachs*, *Paraffin*, und ähnliche mit W. allein nicht mischbare Stoffe oder deren Gemenge mit W. mischbar zu machen, werden diese Stoffe vorher in einem geeigneten flüchtigen Lösungsmittel gelöst und diese Lsg. in eine Mischung eingetragen, die nicht nur *Seife*, sondern gleichzeitig auch organische oder unorganische *Kolloidsubstanzen* enthält. Beispielsweise löst man Seife und rohe *Stärke* mit W. unter Erwärmung und Verkleisterung der Stärke zu einer gleichmäfsigen M. auf. Zu der w. Mischung gibt man alsdann unter ständigem u. intensivem Mischen und Durcharbeiten, am besten durch eine am Boden des Mischbehälters befindliche Düse, eine Auflösung von *Asphalt* oder einem der eingangs erwähnten Stoffe in *Benzol* oder einem sonstigen Lösungsmittel allmählich zu. Das Lösungsmittel verflüchtigt sich beim Eintritt der Lsg. in die erhitzte M. und wird durch Kondensation wiedergewonnen, während der Asphalt mit der oben erwähnten Mischung gleichmäfsig und innig derartig fein verteilt zurückbleibt, dafs nach der unter ständigem Rühren erfolgten vollständigen Abkühlung diese innige und feine Verteilung u. Mischung bestehen bleibt. Während dieses Vorganges event. verdampftes W. ist der Mischung unter energischem Rühren wieder zuzugeben. Man erhält auf diese Weise eine M. von salbenartiger Konsistenz, die sich mit W. gleichmäfsig mischt, u. zwar derartig, dafs eine haltbare Emulsion erzielt wird.

Kl. 22g. Nr. 170646 vom 27/4. 1904. [30/4. 1906.]

Franz Büttner, München, *Harzfarben aus Pigmenten und Elemiharz*. Die Herst. dieser haltbaren Künstlerfarben besteht darin, dafs man das Harz in üblicher Weise mit Pigmenten verreibt, ohne gleichzeitig ein in der fertigen Farbe verbleibendes verflüssigendes Lösungs- oder Bindemittel hinzuzufügen. Man erhält so feste Harzfarben, die unter Benutzung flüchtiger Harzlösungsmittel eine ähnliche Anwendungsweise gestatten, wie die bekannten festen Aquarellfarben unter Benutzung von W. Sie halten sich einerseits jahrzehntelang geschmeidig u. gebrauchsfähig in der M. und trocknen andererseits, wenn man sie beim Gebrauch mit flüchtigen Stoffen, wie A., Terpentinöl u. anderen äth. Ölen oder dergl. mischt, in kurzer Zeit zu einer glasigen Schicht amorph auf u. erhärten schnell, ohne spröde und brüchig zu werden. Ein besonderer Vorzug liegt auch noch darin, dafs sich das angewendete Bindemittel nicht mehr verändert, also nicht, wie z. B. Öl, trübe wird und nachdunkelt.

Kl. 22g. Nr. 170788 vom 4/1. 1901. [17/5. 1906].

Abraham Kronstein, Karlsruhe i. B., *Verfahren, um beliebige Gegenstände gegen die Einwirkung hoher Hitzegrade und gegen chemische Agentien widerstandsfähig zu machen*. Um beliebige Gegenstände ohne Veränderung ihrer Form gegen

die Einw. hoher Hitzegrade und gegen chemische Agenzien widerstandsfähig zu machen, werden die Gegenstände nach der Formgebung mit Holzöl, am besten mit dem von *Elaeococca vernicia* herrührenden *chinesischen Holzöl*, oder ähnlichen beim Erhitzen durch Polymerisation in den festen unl. Zustand übergehenden organischen Substanzen oder Gemischen derselben behandelt, bezw. durchtränkt und alsdann auf Temperaturen über 100° erhitzt.

Kl. 22g. Nr. 171842 vom 5/3. 1904. [6/6. 1906].

Julius Ullrich, Radebeul b. Dresden, und **Hermann Freund gen. Müller**, Zittau, *Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe.* Zur Herstellung dieser nicht wegwaschbaren Kalkfarbe wird *Kalkhydrat* einem Gemisch von filtrierter *Jauche*, *Salpetersäure* und *Glycerin* zugesetzt. Durch das Einbringen von Kalk in die Mischung von Salpetersäure, filtrierter Jauche und Glycerin wird sowohl salpetersaurer Kalk gebildet, der sich mit den Sulfaten der Jauche zu Calciumsulfat (Gips) umsetzt, als auch verbinden sich die Eiweifskörper der Jauche mit Kalk. Dadurch wird eine erhärtende M. gebildet. Der Zusatz von Glycerin gibt der Farbe die nötige Geschmeidigkeit und verhindert das vorzeitige Trocknen. Diese Farbmischung kann auch mit kalkechten bunten Farben beliebig abgetönt werden, u. so wie jede andere Farbe mit dem Pinsel auf dem Kalkverputz, Stein, Zement, Holz etc. aufgetragen werden, sie erhärtet an der Luft immer mehr und ist sehr dauerhaft. Die Farbe kann an Stelle der Ölfarbe für Aufsen- und Innenanstrich Verwendung finden, indem jede Abtönung möglich ist, aber die Nachteile der Ölfarbe als: Abblätterung und Abschluſs der notwendigen Luftzirkulation vermieden werden.

Kl. 22h. Nr. 170932 vom 2/5. 1905. [25/5. 1906].

Martin Wendriner, Zabrze, O.-S., *Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure.* Zur Herst. von *Pech* aus *Teer* oder *Teerölen* durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird nun das in bekannter Weise mit *Schwefelsäure* in der Hitze behandelte Ausgangsmaterial mit überhitztem, gespanntem *Wasserdampf* behandelt, bis die Sulfurationsprodd. hydrolytisch gespalten sind und ein praktisch schwefelfreier, neutraler, wasserunlöslicher Rückstand hinterbleibt, der mit den durch den Wasserdampf abgetriebenen, event. fraktioniert aufzufangenden KW-stoffen je nach der gewünschten Konsistenz des herzustellenden Pechs ganz oder teilweise innig verschmolzen wird.

Kl. 22i. Nr. 169997 vom 9/12. 1904. [1/5. 1906].

Hermann Hilbert und **Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate**, Heufeld, Oberbayern, *Verfahren zur Vorbereitung der Knochen für die Leimgewinnung.* Das neue Verf. bezweckt, die in den Knochen enthaltenen Fäulnisprodd., sowie sonstige stickstoffhaltige oder stickstofffreie Säuren, Basen oder Salze organischer oder anorganischer Natur zu entfernen. Diese Substanzen geben dem Leim einen unangenehmen Geruch und setzen die Qualität des Leims herab, wenn sie in dem Knochengut verbleiben. Aufser dem üblen Geruch besitzen diese Stoffe auch noch hygroskopische Eigenschaften, die sie dem fertigen Leim mitteilen. Diese schädlichen Substanzen lassen sich aus dem gewöhnlichen Knochenschrot, welches bisher für die Leimfabrikation in der Praxis ausschliefslich benutzt wurde, nur sehr langsam ausziehen. Dabei geht wegen der grofsen Dauer der Einw. die Leimsubstanz des Knochenschrots leicht in Fäulnis über, so dafs man schliefslich gezwungen ist, fäulnishindernde Stoffe, wie schweflige S. u. dgl., zur Verhütung der Fäulnis anzuwenden. Diese

Fäulnisprodd. etc. lassen sich nun sehr leicht aus dem Knochengut entfernen, wenn man das Knochengut in Form von Knochenmehl mit W. auslaugt. Das Herauslösen der schädlichen Substanzen erfolgt in so kurzer Zeit, daſs keine schädliche Veränderung des Knochenmaterials eintritt.

Kl. 22i. Nr. 172169 vom 12/2. 1903. [25/6. 1906].

Hermann Hilbert und **Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate**, Heufeld, Oberbayern, *Verfahren zur Herstellung von Leim und Gelatine aus Knochen.* Das Verf. besteht darin, daſs das Knochengut zunächst gepulvert und in diesem Zustande kurze Zeit unter Umrühren mit scharfen *Bleichmitteln*, wie *schweflige Säure*, *Chlorkalk*, *Wasserstoffsuperoxyd* oder dgl., behandelt wird, worauf die Extraktion oder Maceration in üblicher Weise erfolgen kann. Dadurch, daſs das Knochengut in Mehlform dem Bleichprozeſs unterworfen wird, kann dieser selbst in so kurzer Zeit durchgeführt werden, daſs eine schädliche Einw. der scharfen Bleichmittel auf die Knochensubstanz, wodurch deren Anwendung bisher praktisch ausgeschlossen war, nicht stattfindet.

Kl. 23a. Nr. 170542 vom 1/5. 1903. [25/5. 1906].

Eduard Heber, Bienenhof b. Riga, *Verfahren zur Beseitigung des dem russischen Kienöl anhaftenden brenzlichen Geruches.* Bisherige Verss., den besonders dem *russischen*, aber auch dem deutschen, österreichischen, schwedischen u. norwegischen *Kienöl* anhaftenden, stark *brenzlichen* unangenehmen *Geruch*, der diese Öle von der Konkurrenz mit dem französischen u. amerikanischen Terpentinöl ausschlieſst, durch Behandlung mit Luft, Chlorkalk, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Bleisuperoxyd zu beseitigen, haben zu keinem Resultat geführt. Dies soll nun durch eine Behandlung mit wss. alkal. oder saurer, 4—5%ig. *Permanganatlsg.* erreicht werden; der brenzliche Geruch und auch die störende Fluoreszenz sollen danach völlig beseitigt werden und ein völlig wasserklares Prod. von schwachem, angenehm harzartigem Geruch resultieren.

Kl. 23a. Nr. 170543 vom 11/9. 1902. [10/5. 1906].

C. Kaas, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Kienöl.* Nach diesem Verf. wird die Befreiung des *Kienöls* von dem unangenehmen *brenzlichen Geruch* durch die bekannte Behandlung mit wss. Alkalien bezw. Erdalkalien mit darauffolgender Behandlung mit alkoh. Alkalilauge und schlieſslich mit verd. S. erreicht.

Kl. 23a. Nr. 171178 vom 18/2. 1905. [26/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163254 vom 15/10. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1304.)

J. Lifschütz, Berlin, *Verfahren zur Zerlegung von wollfetthaltigen Produkten in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil.* Das Verf. des Hauptpat. läſst sich nun auch auf die verschiedenen wollfetthaltigen Prodd. und Wollfettkompositionen, Wollfettabfälle, überhaupt auf Prodd., die wasserabsorbierende Bestandteile des Wollfettes enthalten, mit gleichem Erfolge wie auf das Wollfett selbst anwenden. — Als solche Prodd. nennt die Patentschrift beispielsweise die *Fraktion 2c der Wollfettalkohole* und die *Wollfettfettsäure.*

Kl. 23a. Nr. 171668 vom 23/6. 1904. [6/6. 1906].

Carl Fresenius, Offenbach a. M., *Verfahren zur Beseitigung der bei der Reinigung von Fettstoffen, Harzen und Kohlenwasserstoffen mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Emulsionen.* Bessere Resultate als mit dem Verf. des Pat. 143946 (vgl. C. **1903**. II. 537) werden nun erhalten, wenn man den bei der Reinigung der ge-

nannten Stoffe angewandten Druck nicht durch Dampf, sondern durch indifferente Gase erzeugt, wodurch eine Erniedrigung der Einwirkungstemperatur der Alkalien etc. unter die für die Fette etc. schädliche Grenze möglich wird.

Kl. 23b. Nr. 169952 vom 5/10. 1905. [28/4. 1906].

Fr. Seidenschnur, Charlottenburg, *Verfahren zur Verarbeitung von deutschem Rohpetroleum.* Um auch aus *deutschem Petroleum* wertvolle und hochviskose Schmieröle in hoher Ausbeute als Endprodd. der Dest. zu erhalten, werden nun nur kleine Mengen des zu verarbeitenden Rohmaterials in der Zeiteinheit in geeigneten hocherhitzten App., die einem hohen Vakuum ausgesetzt und von überhitzten Wasserdämpfen durchströmt werden, plötzlich möglichst vollständig in Dampf verwandelt, der in bekannter Weise isoliert und verarbeitet wird. Der durch Verkokung bei diesem Verf. eintretende Verlust soll äußerst gering sein.

Kl. 23b. Nr. 172224 vom 27/5. 1903. [26/6. 1906].

Heinrich Hirzel, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur kontinuierlichen, fraktionierten Destillation von Mineralölen, Teerölen, Fetten, Ölen u. dgl.* Die Dest. erfolgt in der bekannten Weise, wonach das Destillationsgut in dünner Schicht in der durch eine Scheidewand geteilten Blase hin- und zurückläuft und der Zufluß des Destillationsgutes zwecks Innehaltung einer bestimmten Temperatur geregelt wird; dabei wird nun die Dest. durch Einführung von Dampf in das Destilliergut und unter Teilung desselben durch Ausläufe in mehrere Ströme bewirkt.

Kl. 23c. Nr. 169930 vom 20/3. 1904. [28/4. 1906].

Julius Stockhausen, Krefeld, *Verfahren, um Tetrachlorkohlenstoff mit Wasser mischbar zu machen.* Die technische Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs z. B. als Waschmittel wird durch die ihm infolge seiner Wasserunlöslichkeit fehlende *Emulgierbarkeit* sehr beeinträchtigt. Letztere wird nun erreicht durch Vermischen des *Tetrachlorkohlenstoffs* mit *sulfonierten Ölen und Fetten*, insbesondere *Türkischrotölen* oder den aus *sulfoniertem Ricinusöl* nach Pat. 113433 oder aus anderen sulfonierten Fetten und Ölen auf ähnliche Weise erhaltenen *gelatineartigen Seifen.*

Kl. 23d. Nr. 170563 vom 3/11. 1904. [16/5. 1906].

Heinrich Winter, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kernöl und Kokosöl.* Um aus *Kern-* und *Kokosöl* die niederen Fettsäuren (*Capron-, Caprin-, Laurin-* und etwas *Myristinsäure*) zu gewinnen, werden diese Öle nun nicht wie bisher vollständig verseift, sondern in bekannter Weise nur unvollständig gespalten und alsdann ohne Nachspaltung des unverseiften Fettes der fraktionierten Dest. unterworfen.

Kl. 23d. Nr. 171200 vom 10/5. 1901. [9/6. 1906].

Société générale belge de déglycérination, Brüssel, *Verfahren zur Zerlegung von Fettkörpern.* Auf Grund der bekannten Beobachtung, daß der Beginn vieler chemischer Rkk. schwierig eintritt, aber, wenn er einmal stattgefunden hat, der Verlauf mit Leichtigkeit fortschreitet, wird nun die Zerlegung von Fettkörpern in Glycerin und Fettsäuren mittels eines Reduktionsmittels (Alkali, Metalloxyd oder Metall) unter einem 6 Atmosphären nicht übersteigenden Druck in der Weise vorgenommen, daß der Zusatz an Reaktionsmittel durch Mitbenutzung bereits verseifter Autoklavenmasse verringert wird.

Kl. 23e. Nr. 169489 vom 11/10. 1904. [28/4. 1906].

William Emil Garrigues, New-York, *Verfahren zur Destillation von Glycerin.*

Die bekannte Dest. des Rohglycerins im luftverdünnten Raum mittels überhitzten Wasserdampfes geschieht nun zwecks Ersparung von Wärme in der Weise, daſs das kondensierte glycerinhaltige W. verdampft und der Dampf zunächst zur Kondensation des aus der Destillierblase abziehenden Glycerindampfgemisches benutzt wird, wobei er gleichzeitig selbst überhitzt wird und hierauf zur Dest. des Rohglycerins dient.

Kl. 26a. Nr. 170737 vom 24/1. 1905. [22/5. 1906].

Adolfs-Hütte vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- u. Kohlenwerke, Akt.-Ges., Crosta b. Bautzen, *Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas aus einem Gemisch von feiner und grober Kohle, insbesondere von Förderkohle, mit kontinuierlicher Zuführung in koksofenartigen Kammern.* Da die feinere Kohle schneller u. leichter vergast, als die grobe, muſs man Sorge tragen, daſs letztere stärker erhitzt wird als die erstere; um dies zu erreichen, wird nun die Förderkohle kontinuierlich in eine langgestreckte, koksofenartige Kammer mit erhitzten Seitenwandungen längs der Mittellinie in kleinen Mengen eingeführt. An der Stelle, wo die Kohle herabfällt, bildet sich ein durch die Kammer hinziehender Grat. Von diesem Grat aus fallen zu beiden Seiten in der Richtung nach den Seitenwandungen hin schiefe Ebenen ab, längs welchen die gröberen Kohlenstücke nach den erhitzten Seitenwandungen hinrollen, während die feinere Kohle auf dem Grat oder Scheitel der Böschung liegen bleibt. Bei dieser Anordnung der Kohle in der Kammer erhalten die groſsen Stücke an den Wandungen die meiste Wärmezufuhr u. die stärkste Hitze. Die Wärme dringt dabei durch die gröbere Kohlenschicht wegen der gröſseren, in dieser enthaltenen, zwischen den Stücken befindlichen Lücken leichter nach der Mitte zu (in diesem Falle also in die feinere Kohle) vor, als wenn die feine Kohle an den Wandungen, u. die grobe Kohle in der Mitte läge. Bei Anwendung dieses Verf. wird ein weicher, schwammiger *Koks* erhalten, der besonders für Hausbrand sehr geeignet ist.

Kl. 26d. Nr. 170134 vom 18/6. 1905. [14/5. 1906].

Ernst Burschell, Landau, Pfalz, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen.* Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs dient eine alkalische, durch den bekannten Zusatz organischer Stoffe, z. B. Weinsäure oder Zucker ihrer Fällbarkeit durch Alkalien beraubte *Eisenoxydsalzlösung.*

Kl. 26d. Nr. 170409 vom 14/1. 1905. [12/5. 1906].

Jean Maréchal, Brüssel, *Verfahren zur Regenerierung von zur Reinigung von Leuchtgas benutztem Ammoniakwasser.* An Stelle der bisher vorgeschlagenen Luft wird nun *Ozon* zur Regenerierung des schwefelammoniumhaltigen Ammoniakwassers benutzt, weil letztere im Stande ist, das *Schwefelammonium* gemäſs Gleichung:

$$(NH_4)_2S + \overset{+-+}{OOO} = 2NH_3 + H_2O + S + O_2$$

zu zersetzen, was mit Luft nicht erzielt werden kann.

Kl. 26d. Nr. 172041 vom 1/11. 1904. [21/6. 1906].

Deutsche Bauke-Gas-Gesellschaft, m. b. H., Berlin, *Verfahren, in Generatoren erzeugte Gase von schwefliger Säure zu befreien.* Die Reinigung geschieht mittels *stückigen Mangandioxyds (Braunsteins)*, über welches W. geleitet wird, und durch welches hindurch die schweflige S. enthaltenden Generatorgase geleitet werden. Hierbei wird das Gas nicht nur geskrubbert, sondern es findet eine chemische Bindung der vom W. absorbierten schwefligen S. gemäſs der Gleichung:

$$2SO_2 + MnO_2 + aq = S_2O_6Mn + aq$$

in Form von *Mangandithionat* statt, infolge dessen ein vollkommen neutrales Abwasser erzielt wird.

Kl. 26d. Nr. 172342 vom 8/7. 1905. [3/7. 1906].

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 13/8. 1904 anerkannt.)

H. Strache u. **Karl Reitmayer**, Wien, *Verfahren zur Parfümierung von nicht riechenden Leucht- u. Heizgasen.* Zwecks Regenerierung der trockenen Gasreinigungsmasse (Umwandlung des gebildeten Schwefeleisens in Eisenoxydhydrat durch Luft) wird in neuerer Zeit dem Leuchtgas vor Eintritt in die Entschwefelungskammern gleich die zur Regenerierung erforderliche Luft in geregelter Menge zugesetzt; um das Leuchtgas nun möglichst gleichmäfsig u. unter Anwendung möglichst geringer Mengen von Riechstoffen zu parfümieren, wird nun nur diese dem Leuchtgas zuzuführende Luft in üblicher Weise parfümiert.

Kl. 29b. Nr. 171604 vom 21/6. 1904. [12/6. 1906].

J. D. Barth, Bremen, und **P. H. Minck**, Hemelingen bei Bremen, *Verfahren zur Gewinnung reiner, für Textil- und ähnliche Zwecke verwendbarer Faser aus Baumwollsaathülsen und anderen faserigen Abfallprodukten.* Das Verf. besteht in einer Kombination von chemischer und mechanischer Bearbeitung der genannten Abfallprodd. Dazu werden dieselben in einer Beize von bekannten, inkrustenlösenden Chemikalien, wie Alkalien, Erdalkalien, verd. SS., schwefligsauren Alkalien, doppeltschwefligsaurem Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium u. dgl. so lange gekocht, bis der Zusammenhang der Hülsenreste mit der daran hängenden Faser, ohne dafs diese selbst angegriffen ist, genügend gelockert ist. Hierauf wird die M. beim Passieren einer Anzahl von mit verschiedenen Waschflüssigkeiten gefüllten u. unten offenen konischen Einsätzen versehenen Bottichen — in denen innerhalb vertikaler Reibekanten konische Transportschnecken und darunter schlägerartige Flügel rotieren — auf mechanischem Wege durch Reiben und Waschen von den Hülsenresten befreit. Hierbei wird, vermöge hohler, gebogener Schöpfarme und einer auf deren Welle sitzender, konischer Siebtrommel der Transport der M. unter Abtropfen der jeweiligen Waschflüssigkeit in den nächsten Bottich selbstständig bewirkt.

Kl. 29b. Nr. 171639 vom 7/2. 1905. [11/6. 1906].

Henri Etienne Alfred Vittenet, Lyon-Montplaisir, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und Gewebestoffen aus Pyroxylin-Aceton-Lösungen. Pyroxylinacetonlösungen* geben nur einen undurchsichtigen brüchigen Faden; durchsichtige elastische Fäden werden nun aus denselben erhalten, wenn man die Verspinnung derselben in Ggw. von *schwefliger Säure* bewirkt wird, was entweder dadurch bewirkt werden kann, dafs man ihnen vor dem Verspinnen *schweflige Säure* zusetzt, oder, dafs man die Verspinnung in einer Atmosphäre von schwefliger S. vornimmt.

Kl. 29b. Nr. 171752 vom 30/4. 1905. [18/6. 1906].

Société anonyme des plaques & papiers photographiques A. Lumière & ses fils, Lyon, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.* Zur Herst. künstlicher Seide aus *Nitrozelluloselösungen* werden nun Lsgg. verwendet, welche durch Auflösen von Nitrozellulose in überschüssigem Lösungsmittel, z. B. *Äther-Alkohol* von zweckmäfsig überschüssigem Äthergehalt, Filtrieren u. Abdestillieren des Lösungsmittels bis zur erforderlichen Konzentration erhalten werden. Man vermeidet damit das Filtrieren konz. Lsgg. u. entfernt gleichzeitig beim Abdestillieren

des überschüssigem Lösungsmittels die den Spinnprozefs beeinträchtigende u. stets in den Lagg., besonders infolge des Filtrierens, befindliche Luft.

Kl. 30h. Nr. 170680 vom 3/11. 1904. [10/5. 1906].

Otto Schmidt, Köln, *Verfahren zur Reinzüchtung von im Menschen- und Tierkörper parasitisch vegetierenden Kleinlebewesen außerhalb des tierischen Körpers.* Viele parasitisch vegetierende Kleinlebewesen lassen sich auf künstlichen Nährböden nicht rein züchten; als Nährboden für solche sollen nunmehr an Stelle des sonst gebräuchlichen toten Substrats lebende niedere Pflanzen verwendet werden. Als Wirtspflanze kommen z. B. Reinkulturen von *Schimmelpilzen* in Frage.

Kl. 30h. Nr. 171421 vom 29/6. 1904. [28/5. 1906].

Friedrich Eschbaum, Berlin, *Verfahren zur Herstellung seifenartiger Verbindungen des Phenyldimethylpyrazolons.* Aus den gewöhnlichen *Antipyrinsalben* wird das Antipyrin von der Haut nicht aufgenommen; es gelingt dies nun aber durch Überführung des Antipyrins in eine fettlösliche Form, u. zwar, indem das *saure, fettsaure Antipyrin* mit Neutralfetten in der Wärme vermischt wird.

Kl. 30h. Nr. 172471 vom 7/6. 1905. [6/6. 1906].

A. Flügge, Hannover, *Verfahren zur Herstellung neutraler konzentrierter Eisencarbonatpaste.* Eine Eisencarbonatpaste, in der sämtliches Eisensulfat in Carbonat umgesetzt ist, wird nun erhalten, wenn man beim Verreiben von *Eisensulfat, Kaliumcarbonat* und *Glycerin* einen Teil des Kaliumcarbonats durch *Kaliumdicarbonat* ersetzt, da nur dieses in der Kälte eine vollständige Umsetzung herbeiführt.

Kl. 30h. Nr. 172578 vom 5/7. 1904. [22/6. 1906].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Umwandlung öliger und hygroskopischer Substanzen in haltbare Emulsionen.* Als Emulsionsmittel dient gelöster *Weisenkleber*; als Lösungsmittel des *Klebers* kommen SS., Alkalien, A. u. a. in Frage. Die so hergestellten Emulsionen sind haltbar und können durch Eindampfen in trockne, haltbare, pulverisierbare Form gebracht werden, so z. B. zur Herst. von *pulverförmigem Ricinusöl* und *Santelöl, Deckmitteln* für die Haut, *pulverförmigem Lebertran, Ersatzmitteln für Eidotter* für die Weifsgerberei u. fetthaltigen *Futtermitteln.*

Kl. 30h. Nr. 172579 vom 21/10. 1905. [21/6. 1906].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Salbengrundlage.* Eine von der Haut leicht absorbierbare Salbenunterlage wird erhalten, wenn man eine h. bereitete Auflösung von *Oleïnnatronseife in Glycerin* bis zum Erkalten agitiert; zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man die bereits erstarrte Lsg. von Oleïnnatronseife in Glycerin hobelt u. die Hobelspäne im Mörser oder in der Salbenmühle fein verreibt.

Kl. 30h. Nr. 172862 vom 23/7. 1904. [28/6. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Salzsäure-Pepsinpräparate.* Völlig haltbare *Pepsin-Salzsäurepräparate* werden nun erhalten, wenn man *Pepsin* mit *Betainchlorhydrat*, ev. unter Beigabe von Milchzucker, innig vermengt. Durch Beigabe des leicht hydrolisierbaren Betainchlorhydrats erlangt das Pepsin wie durch den bisherigen Zusatz von Salzsäure völlige Wasserlöslichkeit.

Kl. 30h. Nr. 172863 vom 21/4. 1905. [28/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172862 vom 23/7. 1904; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Her-*

stellung haltbarer Salzsäure-Pepsinpräparate. An Stelle des Betainchlorhydrats lassen sich nun auch in gleicher Weise die Chlorhydrate solcher *aliphatischer Aminosäuren* verwenden, welche, wie z. B. *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin* u. ähnliche, für den Organismus völlig indifferent sind.

Kl. 30h. Nr. 173013 vom 4/11. 1904. [23/6. 1906].

Ernst Laves, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.* Ein in W. und in A. ll. Eisenpräparat, welches zur Herst. wohlschmeckender, haltbarer, klarer *Eisenalbuminatlösungen* geeignet ist, wird nun erhalten, wenn man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande *Eisenoxydsaccharat* oder *Eisenhydroxyd* und *Zucker* zusetzt.

Kl. 30l. Nr. 170332 vom 15/3. 1905. [1/5. 1906].

W. Spaltehols, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen und verwandten Produkten, sowie von rohen Mineralölen.* Als *Emulgierungsmittel* dienen alkal. Lsgg. der durch Behandeln von *Eiweifsstoffen*, insbesondere *Kaseïn*, auch *Leim*, mit Alkalien oder alkal. reagierenden Stoffen oder SS. oder durch Gärung erhaltenen Spaltungsprodd.

Kl. 32a. Nr. 172466 vom 27/10. 1904. [31/5. 1906].

W. C. Heraeus, Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus Quarzglas.* Die Herst. geschieht derart, dafs man zuerst durch Ausbohren eines Quarzglasstückes oder dadurch, dafs man ein durch Erhitzen erweichtes Stück Quarzglas mit Hilfe eines Stempels in eine Matrize einpreſst, einen oben offenen, dickwandigen Hohlkörper aus Quarzglas herstellt und diesen alsdann vor dem Gebläse nach Glasbläserart verarbeitet.

Kl. 34i. Nr. 170137 vom 23/11. 1904. [26/4. 1906].

Fritz Heiliger, Andernach a. Rh., *Thermophormasse.* Um ein Überschmelzen der *Thermophormasse* (*Natriumacetat* u. a.) zu verhindern, wird derselben nun ein Zusatz eines festen, jedoch unterhalb der Kochtemperatur des Thermophorgefäfses schmelzbaren organischen Körpers, wie z. B. *Stearinsäure*, gegeben.

Kl. 36c. Nr. 170916 vom 2/7. 1903. [15/5. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 164777 vom 25/6. 1902.)

Société Casimir Bez et ses fils, Léran (Ariège, Frankr.), *Verfahren zur Heizung mittels einer Chlorcalciumlösung.* Um Chlorcalciumlsg. als Heizmittel verwendbarer als bisher zu machen, wird derselben ein Gemisch aus Chlorbarium, Tannin und gelatinösen und klebstoffartigen Körpern zugesetzt, infolgedessen die Korrosion der Metallteile der Heizapparate u. das Ansetzen von Kesselstein verhindert werden soll.

Kl. 39a. Nr. 172382 vom 29/3. 1905. [29/6. 1906].

Frank Gregory Walker, Liverpool, *Metallisch elastischer Stoff, bestehend aus der innigen Verbindung von Kautschuk, Guttapercha oder ähnlichen Stoffen mit feinen metallischen Spänen.* Zur Herst. dieser Kunstmasse werden Drehspäne in verfilztem Zustande der kittartigen Kautschukmasse beigemischt; die M. kann beliebige Verwendung finden, z. B. können Stiefelabsätze daraus gefertigt werden.

Kl. 39b. Nr. 171037 vom 30/6. 1903. [15/5. 1906].

Paul Alexander, Charlottenburg, und **Fritz Frank**, Berlin, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk.* Bei der üblichen Regenerierung des Altgummis u. dgl. in der Wärme übt der in demselben enthaltene freie Schwefel durch weiteres Vul-

kanisieren eine üble Wrkg. aus; dies vermeidet das neue Verf. nun dadurch, daſs bei der Lösung des Altgummis (Kautschukabfälle) aufser dem flüchtigen Lösungsmittel noch solche Körper, wie die Kautschukharze, harzreiche, bezw. billige Rohkautschuksorten, Guayule, Pontianac etc., Factis liefernde fette Öle, im hervorragenden Maſse aber die Bitumina der Asphalte oder diese selbst, besonders die viel organisch gebundenen Schwefel enthaltenden Asphalte, zugesetzt werden, welche sich selbst durch Schwefelaufnahme kautschukartig verändern.

Kl. 39b. Nr. 171428 vom 7/4. 1904. [17/5. 1906].

G. Edward Woodward, Boston (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von unentflammbarem Zelluloid.* Das Verf. besteht darin, daſs dem Zelluloid eine Lsg. von *Fischleim* unter Zusatz von *arabischem Gummi*, *Gelatine* und *Rüböl* zugemischt wird.

Kl. 39b. Nr. 171694 vom 22/10. 1904. [1/6. 1906].

Walter Cottrell Parkin, Sheffield (Engl.), *Verfahren, gewöhnliches Zelluloid oder Nitrozellulosemischungen schwer entzündlich zu machen.* Dem Zelluloid oder den Nitrozellulosemischungen wird eine Auflösung von *Borsäure* in A. zugegeben.

Kl. 39b. Nr. 172941 vom 7/4. 1905. [30/6. 1906].

Conrad Claeſsen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.* An Stelle des sich bisher nicht als brauchbar erwiesenen künstlichen Kampfers, soll nun das bei dieser Herst. auftretende Zwischenprod., das *Isobornylacetat*, das bereits ähnliche Eigenschaften wie Kampfer zeigt und verhältnismäſsig wohlfeil herzustellen ist, als gänzlicher oder teilweiser Kampferersatz bei Herst. von zelluloidartigen Massen verwendet werden.

Kl. 39b. Nr. 172966 vom 22/6. 1904. [29/6. 1906].

Conrad Claeſsen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.* Als *Kampferersatz* bei der Zelluloidherst. haben sich nun die durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetessigester unter Zusatz geringer Mengen einer Base, z. B. Piperidin oder Diäthylamin, entstehenden Ester, der *Benzylidendiacetessigester* und der *Benzylidenacetessigester* oder Mischungen beider erwiesen.

Kl. 39b. Nr. 172967 vom 2/7. 1904. [29/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172966 vom 22/6. 1904; vgl. vorstehend.)

Conrad Claeſsen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.* An Stelle des im Hauptpatent genannten *Kampferersatzes* wird nun mit gleichem Erfolg das durch Einw. von Salzsäuregas auf den Benzylidendiacetessigester entstehende Kondensationsprodukt, das *3-Methyl-5-phenyl-4,6-dicarboxäthyl-δ_3-keto-R-hexen* verwendet.

Kl. 40a. Nr. 171467 vom 8/3. 1904. [25/5. 1906].

Otto Unger, Eichenau b. Bosdzin-Schoppinitz, O.-S., *Verfahren zum Auslaugen von Erzen und dgl., welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten.* Als Auslaugeflüssigkeit der genannten Rohstoffe dient eine wss. *Zinkchloridlösung* der gegebenenfalls *Eisenchlorid*, *Bleichlorid* u. dgl. zugegeben wird. Der Auslaugung liegt der folgende Prozeſs zu Grunde: $CdO + ZnCl_2 + H_2O = CdCl_2 + Zn(OH)_2$; das gel. *Kadmium* wird gemäſs der Gleichung: $CdCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Cd$ unter Wiedergewinnung der Zinkchloridlsg. aus der Kadmiumchloridlsg. ausgeschieden.

Schluſs der Redaktion: den 6. August 1906.

Klasse:

12i. H. 38778. **Stickstoff-Sauerstoffverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von — aus atmosphärischer Luft oder anderen Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Lichtbogens. Dr. Demitrio Helbig, Rom. 12/9. 1904.

12i. W. 28852. **Natriumpercarbonat**, Verfahren zur Darstellung von saurem —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 2/2. 1905.

22b. F. 19822. **Säurefarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines grünen — der Anthracenreihe; Zus. z. Pat. 172575. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/2. 1905.

16. August 1906.

8k. C. 18325. **Pflanzenfarbstoffe**, Verfahren zum gleichzeitigen Wasserdichtmachen und Färben von —; Zus. z. Pat. 166350. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 20/1. 1905.

10c. B. 40559. **Torf**, Verfahren zur Behandlung von vorentwässertem — mit Wechselstrom unter Vermeidung einer starken Erhitzung der Masse;

Klasse:

Zus. z. Anm. B. 37022. Joseph Byron Bessey, London. 24/7. 1905.

12e. D. 14211. **Gase**, Vorrichtung zur gegenseitigen unmittelbaren Beeinflussung von — oder Dämpfen mit Flüssigkeiten. Michael Drees, Bochum. 15/12. 1903.

12o. B. 38990. **Fettsäuren**, Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für — aus rohen Naphtensäuregemischen. Halvor Breda, Charlottenburg. 17/1. 1905.

22b. F. 19831. **Säurefarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines grünen — der Anthracenreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 17/2. 1905.

42k. P. 17728. **Manometer**, Einschenkliges — mit nur einer Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser, sowie Zeigerscheibe und für Wasserdruck geltender Skala. Fa. Julius Pintsch, Berlin. 6/10. 1905.

53k. E. 9749. **Nährmittel**, Verfahren zur Herstellung von — aus Mehl und Milch. Georg Entholt, Bremen. 13/1. 1904.

78c. B. 33808. **Sicherheitssprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Christian Emil Bichel, Hamburg. 4/8. 1903.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Heerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11,

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.— — dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—

Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—

Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—

Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—

Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 80.—

Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—

Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.— — dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—

Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—

Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 40.— — Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8. 1887—1905. Hfzbde. (335 ℳ.) ℳ 240.—

Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.— — Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin**, NW., Karlstr. 11.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises von 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Bezugsquellen

u. techn. Absätze jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

Dresden-A. 19.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Gesucht ein

junger Chemiker

mit Laboratoriumspraxis in der Untersuchung von Speiseölen und Fetten. Offerten gefl. unt. Beifügung von Zeugnisabschriften u. Lebenslauf unt. H. M. 1026 beförd. **Rud. Mosse, Hamburg.**

[49]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 2 Mark.

Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. ***BERLIN NW.*** *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [61]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 9.
S. 737—840.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2.
29. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kusnesow (M.), Exsikkator zum Trocknen der Gase 737.
Villiers (A.), Waschapp. 737.
Zelmanowitz (C.), App. zur Extraktion wss. Fll. mittels Äther etc. 737.
Browne (A. W.) und Mehling (M. F.), Schwefelwasserstoffapp. 738.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nasini (R.), Chem. Stöchiometrie und Atomtheorie 740.
Van Laar (J. J.), Spinodale Kurven und Faltenkurven 741.
Hamburger (H. J.), Best. d. osmot. Druckes sehr geringer Flüssigkeitsmengen 741.
Kistjakowski (W.), Regel für die kapillaren Erscheinungen 741.
Palmaer (W.), Unabhäng. Wanderung der Ionen 741.
Marx (E.), Geschwind. der X-Strahlen 741.
Flawitzki (F.), Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydrat. Gemischen und entekt. Legierungen 742.
Thiele (J.), Volumgewichte von H u. O-Flammenquerschnitte - Beinfluss. von Substituenten im Benzolkern 742.
Rebenstorff (H.), Auflösung von NH_3 in W. 742.
Palmaer (W.), Demonstr. der Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse 742.

Anorganische Chemie.

Warburg (E.) und Leithäuser (G.), Darst. des Ozons aus O und atmosphär. Luft 743. -Oxydation des N bei der Wirkung der stillen Entladung auf die Luft 743.
Pochettino (A.) und Trabacchi (G. C.), Verh. des Se gegen Wechselstrom 744.
Bogdan (P.), Dissociation der HNO_3 in Wasser-Äthergemischen 744.
Krull (F.), Hydrolith 745.
Costa (T.), Existenz der Chromsäuren 745.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Einfluss von Radiumstrahlen auf Knallgas 745.

Mazzucchelli (A.) u. Barbero (C.), Elektrolyt. Potential einiger Peroxyde 745.
Vanino (L.), Kolloidal. Gold 746.

Organische Chemie.

Michel (F.), Darst. von s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan 746.
Michael (A.) u. Wilson (F. D.), Zers. von gemischten Fettäthern durch HJ 747.
Henry (L.), Acetylchlorid und HCl als Reagenzien zur Unterscheid. einatomiger aliph. Alkohole 747. — Pentamethyläthanol und Hexamethyläthan 748.
Holleman (A. F.), Darst. des Pinakons 748.
Arbusow (A.), Struktur der H_3PO_3 748. — Verbb. der Derivate des dreiwert. P mit Monohalogensalzen des Cu 750.
Stillich (O.), Sulfoessigsäure 751.
Beckurts (H.), Frerichs (G.), Hartwig (L.) u. Beyer (C.), Thiooxyfettsäureanilide 751.
Hantzsch (A.) und Caldwell (K. S.), aci-Nitroformester 754.
Hantzsch (A.), Trinitromethan u. Triphenylmethan 755.
Forschbach (J.), Glucosaminkohlensäureäthylester 755.
Palazzo (F. C.) u. Caldarella (A.), Stickstoffderivate des Acetylcarbinols 756.
Delacre (M.), Tert. Pinakolinalkohol 756.
Skrabal (A.) u. Preiss (J.), Permanganatameisensäurereaktion 757.
Tschitschibabin (A.), Synthese v. Acetalsäureestern und Äthoxyakrylsäuren 758.
Fokin (S.), Rolle der Metallhydrüre bei Reduktionsprozessen. Zus. mancher Fette und Trane 758.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (L.), Acetylenamide und -nitrile 759. — Synthese der β-substituierten, β-oxyalkylierten Akrylnitrile 759. — β-substituierte β-Oxyphenylakrylsäurenitrile 760. — β-substituierte β-Oxyakrylsäureamide 760.
Henderson (G. G.), Ammoniumsalze der Molybdän- und Wolframmilchsäure 760.
Rogerson (H.) u. Thorpe (J. F.), Glutakonsäure und Akonitsäure 761.
Fichter (F.) und Schwab (J.), β-Methylglutakonsäuren 761.
Fichter (F.) u. Müller (H.), Affinität von einbas. ungesätt. Fettsäuren 761.
de Jong (A. W. K.), Umformungen der Salze der Brenztraubensäure 762.
Mieli (A.), Verseifung des Äthylcitrats 762.
Barber (M.), Phosphorwolframate v. Aminosäuren 763.
Friedmann (E.) u. Baer (J.), Überführung von Eiweifscystin in α-Thiomilchsäure 764.
Neuberg (C.) u. Federer (M.), $\alpha\alpha$-Diaminoazelainsäure, $\alpha\beta$-Diaminobuttersäure und α-Oxy-β-aminobutesäure 764.
Gabriel (S.), Einw. v. Br auf α-Laktylharnstoff etc. 766.
Albrecht (W.), Add. von Cyklopentadiën an Chinone 769.
Trephiliew (H.), Methronsäure 770.
Holleman (A. F.), Nitrierung der Dibrombensole 770.
Wedekind (E.), Autoracem. von opt.-akt. Ammoniumsalzen 772.
Goldschmidt (H.), Autoracem. von opt.-akt. Ammoniumsalzen 772.
Bodroux (F.), Einw. der Chloressigester auf die Halogenmagnesiumderivate des o-Toluidins 773.
Holleman (A. F.) u. Sluiter (C. H.), Nitrierung des Acetanilids 773.
Scholl (R.) und Nyberg (B.), Umlagerung des a-Nitro-a-methyl-b-phenylharnstoffs in symm. Methylnitrophenylharnstoff 773.
Dixon (A. E.), Acyl-Thiocyanate 773.
Thiele (J.), Günther (O.) und Leopold Phtalaldehyde 774.
Thiele (J.) u. Falk (K. G.), Kondensationsprodd. des o-Phtalaldehyds 775.
Kailan (A.), Veresterung der Benzoesäure durch alkoh. HCl 777.
Weermann (R. A.) u. Jongkees (W. J. A.), Wrkg. von NaClO und von Br u. Natriumalkoholat auf Hydroximtsäureamid 778.
Thiele (J.) und Wedemann (W.), Phenylangelikalakton und Isoktenlakton 779.
Saëki (T.), Derivate des Asarons 780. — Diisoapiol, Diisoeugenolmethyläther und Diasaron 780.
Crossley (A. W.) und Hills (J. S.), Einw. von PCl_5 auf Trimethyldihydroresorcin 780.
Freundler (P.), Unterss. in der Cyklohexanreihe 781.
Kötz (A.) u. Michels (A.), B. des m-Menthanon-2 und m-Menthanon-4 aus Methyl-1-cyklohexanon-2 und Methyl-1-cyklohexanon-4 782.
Kötz (A.) und Kayser (G.), Zweikernige Systeme mit indirekt verbundenen Sechsringen 782.
Kötz (A.), Bieber (A.) und Schüler (P.), $\alpha\gamma$-Diketocarbonsäureester der Cyklopentan- und Dicyklo-[0,1,3-]hexangruppe 783.
Marckwald (W.) und Meth (R.), 1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure 783.
Trephiliew (H.), Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylester 784.
Lowry (Th. M.), Stereoisomere Halogenderivate des Kampfers 784.
Lowry (Th. M.) u. Magson (E. H.), Isomere Sulfonderivate des Kampfers 784.
Bredt (J.) u. Burkheiser (K.), Elektroreduktion der Kampfocarbonsäure zu Borneolcarbonsäure; Dehydroborneolcarbonsäure 785.
Pagniello (A.), Best. von Jalappa und Scammonea in einem Gemisch 786.
Eibner (A.) und Löbering (M.), Isopyrophtalon 787.
Moitessier (J.), Einw. von NaF auf Methämoglobine 788.
Guyot (A.) u. Catel (J.), α,α'-Arylderivate des Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfurans 788.
Ortoleva (G.), Einw. von J auf Benzalphenylhydrazon in Pyridin 788.
Windaus (A.) u. Knoop (F.), Histidin 789.

SEP 12 1906

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 9. 29. August.

Apparate.

M. Kusnezow, *Ein neuer Exsikkator zum Trocknen der Gase.* Derselbe besteht aus einem Messingcylinder, der oben in einen Kapillarhahn ausläuft u. unten durch einen breiten Gummistopfen geschlossen wird, durch den eine Glasröhre geht, welche mit einem Hg-Niveaugefäfs verbunden ist. Durch die untere Öffnung wird P_2O_5 hineingebracht u. hierauf, durch Hebung des Niveaugefäfses, der ganze Cylinder mit Hg gefüllt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 453—54. 4/7. 1906. [8/11. 1905.].)

V. ZAWIDZKI.

A. Villiers, *Abänderung des Maquenneschen Waschapparates.* (Fig. 38.) Dieselbe besteht darin, dafs eine Kugel entweder aufsen oder im Innern angebracht wird, welche ein Zurücksteigen von Fl. verhindern soll und gleichzeitig den App. geeignet macht zur Best. von CO_2 u. H_2O. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 211. 15/6.) DITTRICH.

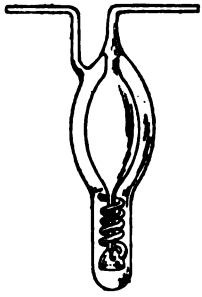


Fig. 38.

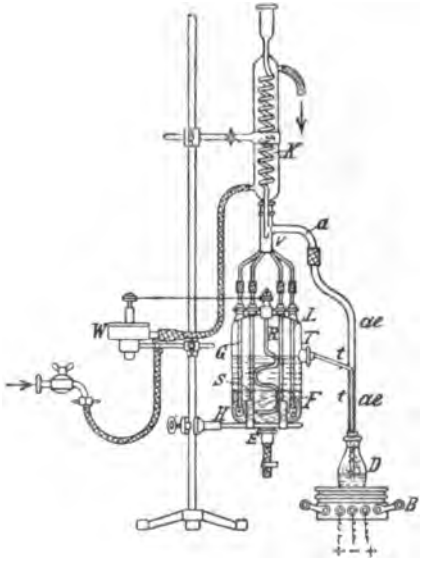


Fig. 39.

C. Zelmanowitz, *Über einen neuen Apparat zur Extraktion wässeriger Flüssigkeiten mittels Äther, Ligroin etc. sowie anderer Lösungen mittels damit nicht mischbarer, spezifisch leichterer Solvensien.* Die zu extrahierende Fl. *F* (Fig. 39) befindet sich, mit Ä. überschichtet, in dem auf dem Stativring *H* ruhendem Gefäfs *G*. Das Kölbchen *D* enthält ebenfalls Ä. und wird mittels des elektrischen Heizkörpers *B* erwärmt. Der aufsteigende Ätherdampf gelangt durch *ae* und *a* in den Kühler *K*, wo er kondensiert wird und durch den „Verteiler" *V* in vier Röhren hinabfliefst, die in das tubulierte Gefäfs *G* führen und unten je in einer kleinen, mit mehreren

Löchern versehenen Kugel endigen. Hierdurch kommt der Ä. in feiner Verteilung, die noch besonders durch einen mittels der Turbine *W* getriebenen Schlangenrührer oder Wittschen Rührer *R* erhöht wird, mit der zu extrahierenden Fl. *F* in Berührung, mischt sich allmählich mit der über ihr stehenden Ätherschicht *S* und fließt dann, *T* als Überlauf benutzend, durch *t* nach *D* zurück. Der Hahn am unteren Tubus *E* und die obere kleine Öffnung *L* dienen zum Ablassen bezw. Einfüllen der Fll. in *G* sowohl für den Gebrauch, als auch zur Reinigung, ohne den App. auseinandernehmen zu müssen, sowie endlich behufs Beseitigung von Emulsionen bei *S*, wofür besondere Vorschriften gegeben werden. Entgegen den Angaben der Figur läßt man vorteilhafter das W. erst durch den Kühler und dann durch die Turbine laufen. — Der App. — D.R.P.a. — besitzt keine Glasschliffe, kann in jeder beliebigen Größe (Kapazität von *G* bis 1 l) hergestellt werden und wird von Albert Dettloff, Berlin NW. 6. Luisenstraße 59, in den Handel gebracht. (Biochem. Ztschr. **1**. 253—58. 27/7. [30/6.] Berlin, Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) Hahn.

A. W. Browne u. **M. F. Mehling**, *Ein modifizierter Schwefelwasserstoffapparat.* Bei Anwendung eines Ostwaldschen Schwefelwasserstoffapp. (Z. f. anal. Ch. **31**. 183; C. **93**. I. 683) im Lab. der Cornell-Univ., in dem 50—125 Studenten auf einmal mit analytischen Arbeiten beschäftigt sind, haben sich verschiedene Mißstände herausgestellt. Diese werden hervorgerufen dadurch, daß 1. das Gas nicht unter gleichmäßigem Druck entwickelt wird, 2. die steigende Ansammlung von verbrauchter S. in der untersten Flasche die aktive Oberfläche des Schwefeleisens wesentlich verringert, 3. das ständige Tropfen der S. auf eine Stelle zur B. von Kanälen im FeS führt, u. 4. der App. zuviel Aufmerksamkeit erfordert. Zur Beseitigung dieser Mängel haben Vff. den Ostwaldschen App. mehrfach modifiziert. Die schließlich als befriedigend erachtete Form ist in Fig. 40 abgebildet. *A*, *B* u. *C* entsprechen den wesentlichen Teilen der App. von Ostwald, Küster u. Bradley. *A* u. *B* fassen je 14 l, während *C* beträchtlich kleiner ist. Aus *B* fließt HCl (gleiche Teile käuflicher konz. S. u. W.) durch *m* nach *C* und dann durch *n*, *o* u. *p* in die FeS enthaltende Flasche *A*. Das entwickelte Gas geht durch *q* in eine mit W. gefüllte Waschflasche u. dann durch ein Bleirohr nach den Schränkchen, wo es gleichzeitig 52 Auslässen entnommen werden kann. Zur Einschränkung des Gasverbrauches werden die von Parson (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 231;

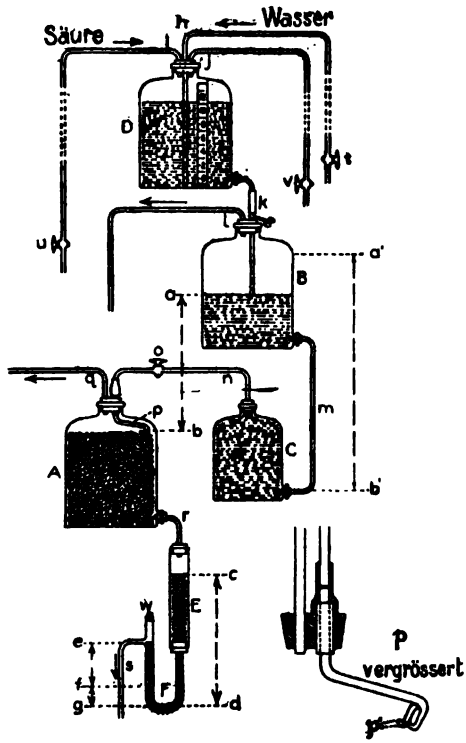


Fig. 40.

C. 1903. I. 944) angegebenen Einrichtungen angewendet. Die beim OSTWALDschen App. beobachteten Mängel werden durch die folgenden Vorkehrungen beseitigt: Der Zufluſs der S. zum Schwefeleisen erfolgt durch zwei Öffnungen von kleinem Durchmesser. Bei geringem H_2S-Verbrauche sickert die S. langsam aus den beiden Spitzen p', flieſst auſsen an den Röhren herunter u. tropft an den beiden Biegungen auf die feste M. Bei starkem Gasverbrauch dagegen wird die S. automatisch einige Sekunden lang in zwei divergierenden Strahlen herausgezogen, so daſs eine verhältnismäſsig groſse Oberfläche der festen M. sofort von der S. befeuchtet u. augenblicklich eine beträchtliche Menge Gas entwickelt wird. Sobald der Druck sich wieder ausgeglichen hat, regelt sich der weitere Zufluſs von S. entsprechend dem Gasverbrauche. Für eine frische Füllung des App. ist es empfehlenswert, Schwefeleisen zu verwenden, das einige Zeitlang in Eisenchlorürlsg. gelegen hat. Die beim OSTWALDschen App. auftretenden Druckschwankungen werden durch Anwendung der Flasche D beseitigt. Wenn alle drei Hähne t, u u. v der Glasröhren h, i u. j geschlossen sind, flieſst nur so viel S. durch k aus, wie nötig ist, um das Niveau in B konstant zu erhalten. Der obere Teil von k soll an keinem Punkte genau horizontal sein, und der innere Durchmesser nicht weniger als 1,5 cm betragen. Das Rohr l dient zur Ableitung von Dämpfen, die sich event. in B sammeln. Da in B meist Atmosphärendruck ist, ist das Ende von l offen. Um D zu füllen, wird das kurze Schlauchstück bei k durch einen Quetschhahn geschlossen. Das Rohr h reicht bis zum Boden eines 6,5 l W. enthaltenden Cylinders, das Rohr i bis zum Boden einer Korbflasche mit käuflicher kons. HCl, während j mit einer gut wirkenden Saugpumpe in Verbindung steht. Zur Füllung von D werden t u. v geöffnet u. u geschlossen, und die Pumpe in Tätigkeit gesetzt. Wenn ca. 6,5 l W. eingesaugt sind, wird durch u die gleiche Menge S. eingeführt. Dann wird u wieder geschlossen, durch h kurze Zeitlang Luft eingesaugt und dadurch die S. mit dem W. vollkommen gemischt. t wird dann geschlossen, und der Quetschhahn von k entfernt. Eine Füllung reicht bei 275 Laboranten wenigstens eine Woche lang, bei weniger entsprechend länger. Die verbrauchte S. flieſst durch r, dessen innerer Durchmesser mindestens 1,5 cm beträgt, in das Glasrohr E, das einen Durchmesser von ca. 5 cm hat. E ist mit FeS-Stückchen gefüllt u. hat den Zweck, einmal die Neutralisation der S. vollkommen zu Ende zu führen u. dann anzuzeigen, bis zu welchem Grade die Neutralisation in A bewirkt worden ist. Wird ein Aufbrausen in E beobachtet, so ist dies ein Zeichen dafür, daſs zu wenig FeS in A vorhanden ist, oder daſs sich Kanäle in demselben gebildet haben. Aus E flieſst die verbrauchte S. in das U-Rohr F, dessen innerer Durchmesser nicht weniger als 2 cm betragen soll. Der rechte Schenkel von F ist zugeschmolzen u. hat zwei seitliche Öffnungen, damit keine FeS-Stückchen nach F gelangen können. Der linke Schenkel von F hat ein Seitenrohr s, durch das die verbrauchte S. schlieſslich abflieſst. Der untere Teil von F ist mit Quecksilber gefüllt, dessen Menge so bemessen wird, daſs die Summe der Drucke, die durch die vertikalen Linien fg u. ef repräsentiert werden, gröſser ist, als der Druck ab. $fg + ef$ könnte auch gröſser sein, als der theoretische Maximaldruck $a'b'$, doch ist dies nicht erforderlich, jedenfalls muſs $fg + ef$ kleiner sein, als $ab + cd$, da sonst die verbrauchte S. nicht ausflieſst. Das Quecksilber wird mittels einer Pipette durch w eingeführt. Wenn lange Zeit nur wenig Gas verbraucht wird, so muſs p von Zeit zu Zeit um 90° gedreht werden, damit sich keine Kanäle im Schwefeleisen bilden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 838—45. Juli. Ithaca, N.Y. Cornell-Univ.) ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Nasini, *Die Grundgesetze der chemischen Stöchiometrie und die Atomtheorie. Prof. Ostwalds Faraday-lecture.* (Z. f. Elektroch. **10**. 572; C. **1904**. II. 806.) Historischer Überblick über die Entw. der Atomtheorie. Die Grundgesetze sind unabhängig von jeder Theorie gefunden und haben durch die Theorie nur die einfachste Erklärung gefunden; sie sind aber weder Beweise der Atomtheorie, noch Deduktionen aus der Atomtheorie. Vf. rekapituliert OSTWALDs Gedankengang. Den Übergang vom hylotropen Körper zum chemischen Individuum erkennt er in der OSTWALDschen Fassung nicht an. Denn in OSTWALDs Definition steckt nur die Konstanz der Proportionen und nicht die Zerlegbarkeit in Äquivalentzahlen. Vf. zeigt, daſs die OSTWALDschen Indizien auf manche Lgg. oder Gemische passen. Der Begriff: chemische Verb. ist vollständig unabhängig von der Gröſse des Existenzfeldes. Die Deduktion des Gesetzes der konstanten Proportionen aus der Aufstellung des Begriffes: chemisches Individuum ist unlogisch.

Nach OSTWALD sind Elemente solche Körper, die unter allen bekannten Bedingungen immer nur hylotrope Phasen geben. Dann wäre z. B. SiO_2 oder MgO ein Element, so gut wie der Kohlenstoff. Experimentelle Hypothesen, wenn sie auch in manchen Fällen (Semipermeabilität von Membranen, Vergasbarkeit aller Stoffe in der Theorie der verd. Lgg.) segensreich gewesen sind, sind gefährlich. Die Gedankengänge von F. WALD, die OSTWALD so lobt, sind unfruchtbar. Sie bedeuten eine Überschätzung der Phasenregel. Vf. geht die Arbeiten von WALD kritisch durch.

Die Existenz des Gesetzes der konstanten Proportionen ist von der Existenz der Äquivalentzahlen vollständig unabhängig. Um das Gesetz der Äquivalenz abzuleiten, nimmt OSTWALD an, daſs nur eine einzige Verb. mehrerer Elemente existiert. Nachdem das Gesetz auf Grund dieser Hypothese abgeleitet ist, nimmt er an, daſs noch mehr Verbb. derselben Elemente existieren!

Vf. bespricht den von ihm und von Kollegen eingeschlagenen Lehrgang, um im Kolleg zu den Äquivalentzahlen zu gelangen. Sowohl OSTWALD wie WALD haben den Gedankengang RICHTERs ein wenig nach ihrem eigenen Bilde umgeformt. — Wenn OSTWALD in einem Zusatz zur Faraday-lecture quantitative Beziehungen zur Deduktion heranzieht, so verbessert er die Logik seiner Schlufsfolgerungen dadurch nicht. Er leitet damit nur das Gesetz der Äquivalentzahlen aus einfachen Versuchsdaten ab. Vf. schliefst: immer muſs OSTWALD stillschweigend die Existenz gewisser bestimmter Gröſsen annehmen, die nichts anderes sind als die Äquivalente.

Trotz aller Kontinuität muſs man den prinzipiellen Unterschied zwischen physikalischem und chemischem Vorgang, zwischen chemischer Verb. und physikalischem Gemisch scharf präzisieren. Von physikalischen Eigenschaften der Lgg. kann man nie zu dem Gesetz der konstanten Proportionen gelangen! Die Grundlagen der Chemie sind genaue Analysen, nicht philosophische Deduktionen und Definitionen, wie auch DUHEM gegenüber betont werden muſs.

Vf. bespricht schliefslich die Stellung der *Atomtheorie* im Lehrgang. Manche Angriffe auf die Atomtheorie treffen wohl die alten DALTONschen Anschauungen, aber nicht die Molekulartheorie, wie sie sich durch AVOGADRO und CANIZZARO entwickelt hat.

Die kinetische Gastheorie hat nicht die ihr oft beigelegte Bedeutung; ihre Beweise sind Scheinbeweise. Die Verss., die Atomtheorie auch aus der organischen Chemie zu entfernen, sind sehr unzeitgemäſs. Führt doch sogar die Elektronentheorie auf die Grundideen der Atomtheorie zurück!

Wollte man im Lehrgang der Atomtheorie entraten, so würde man nur Nachteile für manchen Vorteil eintauschen.

Zum Schluſs bespricht der Vf. die CANIZZAROsche Zusammenfassung der Atomtheorie, die didaktisch die einfachste und beste ist. (Gaz. chim ital. **36**. I. 540—90. 18/7. 1906. [Juli-Okt. 1904.] Padua.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Van Laar, *Über die Gestalt der spinodalen Kurven und der Faltenkurven.* In Ergänzung einer früheren Arbeit (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **10**. 373; C. **1906**. I. 205) behandelt Vf. auf mathematischer Grundlage die Existenz eines Minimums der kritischen Temperatur, die Existenz eines Maximums der Dampftension und anderes. Hier kann nur auf das Original, das auch eine Anzahl zum Verständnis nötige Kurvenbilder enthält, verwiesen werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11**. 224—38. Juni.) LEIMBACH.

H. J. Hamburger, *Eine Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes sehr geringer Flüssigkeitsmengen.* Die Methode, bei welcher $^1/_2$, auch $^1/_4$ ccm Fl. zur Best. des osmotischen Druckes genügen, beruht auf dem Prinzip, daſs das Volumen der *Blutkörperchen* in hohem Maſse vom osmotischen Druck der Lsg. abhängt, in der sie sich befinden. Das Verf. besteht darin (bezüglich der Einzelheiten vgl. Original), daſs man in ein trichterförmiges Glasröhrchen, dessen cylindrischer Teil aus einem kalibrierten, unten zugeschmolzenen Kapillarrohr gebildet wird, die zu untersuchende Fl. — $^1/_2$ ccm — bringt. In andere trichterförmige Röhrchen von gleicher Form und Gröſse bringt man je $^1/_2$ ccm NaCl-Lsg. von verschiedenen Konzentrationen (von 0,8% an) und beschickt alle Röhrchen mit 0,02—0,04 ccm Blut. Flüssigkeit und Blut werden tüchtig vermischt, eine halbe Stunde sich selbst überlassen, dann werden die Röhrchen zentrifugiert, bis die Bodensätze ihr Volumen nicht mehr ändern. Der osmotische Druck der zu untersuchenden Fl. wird dem jener NaCl-Lsg. entsprechen, in der das Blutkörperchensediment das gleiche Volumen besitzt, wie in der zu untersuchenden Fl. Die Methode gibt überaus zuverlässige Resultate. (Biochem. Ztschr. **1**. 259—81. 27/7. [5/7.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Wl. Kistjakowski, *Eine der Regel von Trouton für die latente Verdampfungswärme analoge Regel für die kapillaren Erscheinungen.* Nach TROUTON ist für nicht associierte Stoffe $\frac{\lambda \cdot M}{T} = K$, wenn $\lambda \cdot M$ die molekulare Verdampfungswärme u. T den Kp. bedeutet. Ganz entsprechend gilt am Kp. für die POISSONsche Kapillarkonstante a die Gleichung $\frac{a \cdot M}{T} = K'$. Für 90 genauer untersuchte, nicht associierte Fll. ist $K' = 0{,}0116$. Für associierte Fll. nimmt K' andere Werte an, doch erhält man für W. und Essigsäure wiederum den Wert 0,0116, wenn man ihnen das doppelte Molekulargewicht zuschreibt. Man kann daher diese Gleichung zur Best. von Molekulargewichten von Fll. benutzen. (Z. f. Elektroch. **12**. 513—14. 27/7. [7/7.] St. Petersburg. Polytechnikum. Phys.-chem. Lab.) SACKUR.

Wilh. Palmaer, *Einige Bemerkungen über das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.* Der Vf. gibt eine anschauliche, nur der Form nach neue Ableitung der bekannten KOHLRAUSCHschen Gesetze. (Z. f. Elektroch. **12**. 509—11. 27/7.) SACKUR.

Erich Marx, *Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Experimentaluntersuchung.* (Vgl. Physikalische Ztschr. **6**. 768; C. **1906**. I. 5.) Vf. stellt mit der

alten Versuchsanordnung noch neue Messungen an und gibt sein vollständiges Versuchsmaterial. Das arithmetische Mittel aus den einzelnen Beobachtungen ergibt als wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen den Wert der Lichtgeschwindigkeit mit einer Abweichung von $^1/_2$% (mittlerer Fehler des Resultats $\pm$ 1,4%, wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0,9%.) Damit ist die Berechtigung der Vorstellung von der Natur der Röntgenstrahlen als einer Erscheinung des Lichtäthers bewiesen. (Ann. der Physik [4] **20**. 677—722. 20/7. [17/4.] Leipzig. Physik. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Flavian Flawitzki, *Gesetzmäßigkeiten der Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen und eutektischen Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 478—93. 20/6. — C. **1906**. I. 313. 1217.) V. ZAWIDZKI.

Johannes Thiele, *Einige Vorlesungsversuche.* 1. *Relative Volumgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff.* Zwei auf gleiche Verdünnung evakuierte, mit guten Stopfen u. Hähnen verschlossene Kolben von dem Verhältnis der Volumina 1 : 16 hängen an einer empfindlichen Vorlesungswage und zeigen (durch Tara) gleiches Gewicht. In den größeren Kolben füllt man trockenen H aus einem KIPPschen App., in den kleineren trockenen O (aus $KMnO_4$ u. H_2O_2), läßt beide Male den Überdruck entweichen, wonach wieder Gewichtsgleichheit besteht. Füllt man schließlich beide Kolben mit gemessenen Mengen W., so ergibt sich, daß O 16 mal schwerer ist als H. Der Vers. bietet auch eine Demonstration der quantitativen *Zusammensetzung des Wassers* ohne Anwendung von Gewichten.

2. *Flammenquerschnitte.* Es wird ein Verf. u. ein App. gezeigt, um die heiße Zone einer Flamme durch Aufleuchten von Glühlichtstrümpfen in sehr sichtbarer Weise anzuzeigen. Es sei auf das Original verwiesen.

3. *Beeinflussung von Substituenten im Benzolkern.* Man löst in drei Reagensgläsern die drei Nitroaniline (fein gepulvert) in wenig konz. H_2SO_4 und gießt die farblosen Lagg. in W. Das *o-Nitroanilin* scheidet sich unter starker Gelbfärbung großenteils aus, p-Nitroanilin bleibt in Lsg., diese wird deutlich gelb, m-Nitranilin wird weder gefällt, noch gefärbt. — Daraus geht hervor, daß die basischen Eigenschaften der Aminogruppe durch die Nitrogruppe in o-Stellung am stärksten, in p-Stellung weniger, aber noch sehr deutlich u. in m-Stellung am wenigsten verringert sind. (LIEBIG's Ann. **347**. 140—42. 28/5. Straßburg, Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

H. Rebenstorff, *Versuche über die Auflösung von Ammoniak in Wasser.* Eine 4 cm weite u. 50 cm lange Röhre ist einerseits enger ausgezogen, andererseits mit einem Flaschenhals versehen. Mit dem Flaschenhals taucht man sie in ein unter W. gesetztes, mit Quecksilber gefülltes Näpfchen und leitet von der anderen Seite Ammoniakgas ein, bis alle Luft verdrängt ist. Hebt man dann unter Festhalten des Näpfchens das Rohr aus dem Hg heraus, so wird das NH_3 fast augenblicklich von dem W. absorbiert. In anderer Form läßt sich derselbe Vers. unmittelbar danach wiederholen, indem man jetzt von neuem oben NH_3-Gas einleitet. Trotz der großen Absorptionsfähigkeit des W. für NH_3 läßt es sich hier durch das Gas verdrängen, indem sich bei ruhiger Oberfläche eine noch nicht millimeterdicke Schicht gesättigter Lsg. zwischen Gas und Fl. bildet, die eine weitere Absorption verhindert. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 232—33. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

Wilh. Palmaer, *Ein Modell und ein Versuch zur Demonstration der Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse.* Die durch die verschiedene Geschwindigkeit von Anionen u. Kationen eintretende Konzentrationsänderung eines Elektrolyten während des Stromdurchganges kann durch ein einfaches Holzmodell anschau-

lich gemacht werden (cf. Abbildung im Original). Dasselbe ist einfacher als die bisher vorgeschlagenen. Als Demonstrationsvers. für die Vorlesung wird der folgende empfohlen. In ein U-förmiges Glasrohr von 5 mm innerem Durchmesser und etwa 70 cm Höhe wird vierfach normale HCl gefüllt. Als Kathode dient Pt, als Anode Ag; infolge der gröfseren Geschwindigkeit der $H^{\cdot}$-Ionen verliert die Anodenlsg. mehr HCl als die Kathodenlsg. u. wird spezifisch leichter. Elektrolysiert man am Anfang mit etwa 0,02 Amp., so steht die Anodenfl. nach 5 Min. etwa 4 mm höher als die Kathodenflüssigkeit. (Z. f. Elektroch. **12**. 511—13. 27/7.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Warburg und **G. Leithäuser**, *Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden. III.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **17**. 1; C. **1905**. II. 200.) In der Technik verwendet man Wechselstrom zur O_3-Darst. Die Vff. bestimmen die Stromausbeute (g O_3 pro Ampèrestunde) und die technische Ausbeute (g O_3 pro Kilowattstunde) in trockener Luft und trockenem O_2; sie benutzen dabei 4—8 nebeneinander geschaltete Kugeln als Spannungselektroden. Das Potential blieb während der stillen Entladung konstant. Die Konzentration des Ozons (g im cbm) ist der Stromausbeute proportional. Bei positiver Spannungselektrode sinkt die Stromausbeute für O_2 und Luft bedeutend rascher als bei negativer. Für Luft ist bis zu einer Konzentration des Ozons von ca. 4 g im cbm die Entladung aus positiver Kugel vorteilhaft, für gröfsere Konzentrationen die Entladung aus negativer Kugel. Mit schwacher Strombelastung ($0{,}023 \times 10^{-3}$ Amp.) werden bei einer Konzentration von 8—9 g O_3 im cbm noch ca. 30 g O_3 pro Kilowattstunde erhalten. (Ann. der Physik [4] **20**. 734—42. 20/7. [19/5.]. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Warburg und **G. Leithäuser**, *Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft. IV.* Bei der teilweisen Ozonisierung des Luftsauerstoffes (vgl. vorst. Ref.) tritt eine teilweise, die Ozonisierung hemmende Oxydation des Luftstickstoffes auf. Die nitrosen Gase werden in Ggw. von O_3 leicht von verd. NaOH absorbiert und im Nitrometer bestimmt. Die Menge des durch die stille Büschelentladung oxydierten Stickstoffs ist, wenn die Kugeln positive Spannungselektroden sind, zwischen 0 und 7 mm Partialdruck des W. von dem Feuchtigkeitsgehalt unabhängig und variiert, wenn man sie pro Ampèrestunde berechnet, auch wenig mit der Stromstärke, sobald man diese nur in mäfsigen Grenzen variiert. Verss. mit negativer Spannungselektrode liefern wechselnde Ergebnisse. Bei 80° wird mehr Stickstoff oxydiert als bei 19°; bei noch weiter gesteigerter Temperatur geht die Oxydation zusammen mit der Ozonisierung zurück. Ein langsamer Luftstrom, durch den man starke Funkenentladungen gehen läfst, zeigt kein O_3, wohl aber erhebliche Mengen von Stickoxyden (z. B. in mehreren Versuchen der Verfasser 6 ccm auf 9000 ccm Luft, die in einer Stunde durch den Apparaten streichen). Die Umstände werden studiert, unter denen die Prodd. der stillen Entladung in Luft die Nachbläuung der KJ-Lsg. hervorrufen. — Acide pernitrique oder perazotique (N_2O_6) bildet sich bei der Einw. von O_3 irgendwelcher Herkunft auf nitrose Gase. (Ann. der Physik [4] **20**. 743 bis 750. 20/7. [19/5.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Warburg u. **G. Leithäuser**, *Über den Einfluſs der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft V.*

Um den Sauerstoff oder die Luft mit Wasserdampf von niedriger Spannung zu sättigen, lassen die Vff. die Gase durch ein gebogenes, W. enthaltendes Glasrohr streichen, das in einem Kältebad aus A. steht, der durch fl. CO_2 abgekühlt wird. (Temperaturkonstanz 0,1°). Die Wasserdampfdrucke sind 0,29, 0,79, 2,35 u. 7 mm. Der Einfluſs der Feuchtigkeit auf die Ozonausbeute (s. vorst. Ref.) ist von der Entladungsform abhängig. In feuchtem Gas ist die Neigung zur Funkenbildung gröſser, als in trockenem. Durch den Wasserdampf wird die O_3-Ausbeute bei O_2 weniger herabgesetzt als bei Luft, u. in beiden Fällen um so weniger, auf eine um so kleinere Entfernung von der Elektrode hin das Gas bei der angewandten Entladungsform zum Leuchten kommt. Wird die D. des Gases konstant gehalten, so steigt die Ausbeute bei O_2 bis 80° ein wenig mit der Temperatur an; bei Luft nimmt die Ausbeute mit der Temperatur um so mehr ab, je höher die Stromstärke ist. (Ann. der Physik [4] **20**. 751—58. 20/7. [19/5.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichs-Anstalt.)
W. A. Roth Greifswald.

A. Pochettino u. **G. C. Trabacchi**, *Über das Verhalten des Selens gegen Wechselströme.* Präpariert man die Selenzellen nicht in der üblichen Weise, sondern läſst man sie nach dem Aufbringen des geschmolzenen Se erkalten u. bringt sie dann in ein Bad von geschmolzenem Pb, in dem man sie erkalten läſst, so zeigen sie Anomalitäten. Die Vff. messen den Widerstand bei Wechselstrom von verschiedenen Spannungen u. den Widerstand im Dunkeln u. im Licht, nachdem direkt vorher eine Potentialdifferenz an die Zelle angelegt war. Die im Bleibad abgekühlten Zellen zeigen, ohne sichtbare Veränderung, anfangs einen sehr hohen Widerstand, der allmählich auf sehr kleine Werte sinkt. Der photoelektrische Effekt ist anfangs positiv, nach 10 Tagen Null u. nimmt nach 30 Tagen kleine, negative Werte an; d. h. der Widerstand im Licht steigt. Legt man 10 Sekunden lang einen Wechselstrom von ca. 100 Volt an, so steigt der Widerstand bei allen Zellen. Bei den gewöhnlichen Zellen steigt der photoelektrische Effekt dabei, bei den im Bleibad abgekühlten ist er vor der Anlegung des Potentials negativ, danach positiv. Letztere Zellen werden nach ca. 36 Stunden in Bezug auf Widerstand und photoelektrischen Effekt wieder normal, die gewöhnlichen erst nach ca. einer Woche. Bei den gewöhnlichen Zellen nimmt die Wrkg. des angelegten Wechselstromes auf Widerstand u. photoelektrischen Effekt mit steigender Voltzahl anfangs rasch zu, um dann von der Voltzahl fast unabhängig zu werden. Bei den im Bleibad behandelten Zellen wird der photoelektrische Effekt Null, wenn 40 bis 50 Volt angelegt werden; bei stärkerer Voltzahl steigt der Effekt rasch an. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 27—35. 1/7.) W. A. Roth-Greifswald.

Petru Bogdan, *Der Dissociationszustand der Salpetersäure in Wasser-Äthergemischen.* (cf. Z. f. Elektroch. **11**. 824; C. **1906**. I. 11.) Die früheren Unterss. wurden auf verdünntere Lsgg. ausgedehnt. Zunächst ergab sich durch Kp.-Bestst., daſs die Salpetersäure in äth., mit W. gesättigter Lsg. nicht ihr normales Mol.-Gew. besitzt. In sehr verd. Lsgg. ($<0{,}15$ n.) scheint eine Dissociation einzutreten, in konzentrierteren Lsgg. besitzt sie ein zu hohes Mol.-Gew. Dementsprechend besitzen die verdünnteren Lsgg. ein merkliches elektrisches Leitvermögen. Das molekulare Leitvermögen nimmt mit der Konzentration zu, möglicherweise, weil die Löslichkeit des W. im Ä. mit steigendem HNO_3-Gehalt zunimmt. Die Leitfähigkeiten der mit Ä. gesättigten wss. Lsgg. zeigen bei 25° die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für HNO_3 in ihnen; die Konstante beträgt in 0,1—0,028 n. Lsgg. 1,39. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit sind kleiner als in den gleich konz. rein wss. Lsgg., da ja nach Arrhenius ganz allgemein das Leitvermögen einer wss. Lsg. durch Zusatz eines Nichtelektrolyten vermindert wird. Zur Berechnung des Dissociationsgrades wurde für λ_∞ der Wert 344 angenommen, der in 0,006 n.

Lsg. erreicht war. Berechnet man mit diesem Werte den undissociierten Anteil, so findet man, dafs für diesen der Verteilungssatz zwischen Ä. und W. nicht gilt, falls die HNO_3 in Ä. nicht dissociiert ist. Andererseits kann man den Verteilungssatz als gültig annehmen und nunmehr den Dissociationszustand der HNO_3 in der äth. Lsg. berechnen; dann ergibt sich aus verschieden konz. Lsgg. im Mittel für die Dissociationskonstante im Ä. der Wert $1{,}66 \cdot 10^{-4}$. Für höher konz. Lsgg. verlieren diese Konstanten ihre Bedeutung. (Z. f. Elektroch. **12**. 489—93. 20/7. [28/6.] Jassy. Lab. f. Akustik u. Optik.) SACKUR.

Fritz Krull, *Der Hydrolith.* Der von GEORGE F. JAUBERT hergestellte Hydrolith ist eine *Verb. von Wasserstoff und Calcium* und wird durch Einw. von Ca auf ein Metallsalz gewonnen. Durch bloſsen Zusatz von W. entwickelt sich aus ihm H, und zwar aus 1 kg Handelsware 1000 Liter = 1 cbm H, aus 1 kg chemisch reinem 1150 l H. Zunächst kommt er zur Erzeugung von H für die Füllung von Luftballons für militärische Zwecke in Betracht. Sein Transport verlangt nur einen geringen Teil der Mittel, welche der Transport eines schon gefüllten Ballons erfordert. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1233—34. 6/7. Paris.) BLOCH.

Tullio Costa, *Untersuchungen über die Existenz der Chromsäuren mittels des elektrischen Leitvermögens.* Die früheren Arbeiten werden rekapituliert; sie machen die Existenz von $H_2Cr_2O_7$ am wahrscheinlichsten. Vf. bestimmt die Kp.-Erhöhungen von 1,5—11,5%igen wss. Lsgg. von CrO_3. Die auf $H_2Cr_2O_7$ berechneten molekularen Erhöhungen liegen zwischen 14 u. 16, sprechen also für die Existenz einer vollständigen Dissociation, was mit den Leitfähigkeitswerten harmoniert. Nach der von MOISSAN angegebenen Methode (Abkühlen einer Lsg. von 100° auf 0°) hat Vf. keine Kristalle von H_2CrO_4 aus der Lsg. isolieren können. Um zu entscheiden, ob die Abkühlung von 100° auf 0° die Lsg. etwa verändert, bestimmt Vf. vor und nach der Erwärmung auf 100° das Leitvermögen bei 0° und findet absolut keine Veränderung, so dafs es unwahrscheinlich wird, dafs sich die S. $H_2Cr_2O_7$ unter den angegebenen speziellen Bedingungen in H_2CrO_4 umwandelt. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 535—40. 18/7. 1906. [21/11. 1905.] Neapel. Cabin. f. allgem. Chim. des kgl. Techn. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen u. **W. E. Ringer**, *Einfluſs von Radiumstrahlen auf Knallgas.* Für den Anfang vgl. S. 303. Die Vff. bringen dann das Knallgas in direkte Berührung mit dem Ra-Salz, indem sie das Präparat in einem offenen Glasröhrchen von unten in das Knallgasgefäfs einführen. Sowohl in feuchtem, wie in trockenem Knallgas wird keine Einw. bemerkt; obwohl eine Einw. von der Gröfsenordnung, wie sie BERGEN-DAVIS und EDWARDS beschreiben (J. Soc. Chem. Ind. I. **24**. 266; C. **1905**. I. 1489), sicher hätte konstatiert werden müssen. Bei BERGEN-DAVIS u. EDWARDS befanden sich 3 Pt-Bleche im Knallgasgefäfs, die vielleicht katalysiert haben, obwohl ein Vers., bei dem das Ra-Präparat auf einem Pt-Blech eingeführt wurde, ebenfalls resultatlos verlief. (Chemisch Weekblad **3**. 499—503. 3/8. [Juli.] Helder.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arrigo Mazzucchelli u. **Cesare Barbero**, *Über das elektrolytische Potential einiger Peroxyde.* Das Potential des *Wasserstoffsuperoxyds* ist, da es in Ggw. von Pt als Reduktionsmittel wirkt, auffallend niedrig, während die CAROsche S. u. Überschwefelsäure hohe Potentiale geben. Die Vff. bestimmen die Potentiale von *Peroxyden u. Fluorperoxydsalzen von Ti, Vd, Mo, W u. U,* wobei unter Peroxyden nur Verbb. verstanden werden, welche sich aus H_2O_2 durch doppelte Umsetzung bilden. Als Elektroden dienen — aufser einer Normalelektrode — glatte Pt-Bleche von verschiedener Gröfse,

die die gleichen Werte ergeben, ein Au-Blech, das sich aber nur langsam einstellt, u. in Ausnahmefällen ein platiniertes Pt-Blech. Die Potentiale werden auf Wasserstoff bezogen. Gemessen wird in saurer u. alkal. Lsg. Zwischen Lsg. und Normalelektrode wird ein mit der gelatinierten Lsg. der Normalelektrode gefüllter Kapillarheber geschaltet. Eine zweite Arbeit mit der Diskussion der Versuchsdaten folgt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 35—42. 1/7. Rom. Chem. Inst. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

L. Vanino, *Zur Geschichte des kolloidalen Goldes.* Zumeist wird Faraday als derjenige genannt, der zuerst die B. kolloidaler Goldlsgg. beobachtete. Faraday verwendete Phosphor zur Herst. der Lsgg. u. erkannte den Suspensionscharakter derselben. Aber schon in älteren Büchern (Junkers Conspectus chemiae **1**. 882, Macquers chymisches Wörterbuch etc.) finden sich Mitteilungen darüber, daſs P das Gold in einen roten Schleim verwandelt, daſs Zn das Au purpurrot fällt und der Harn dunkelrot, u. daſs die Goldtinkturen überaus fein verteiltes u. in einer öligen Fl. schwimmend gemachtes Gold sind. — Vf. führt auch die älteren Literaturangaben über medizinische Verwendung u. medizinischen Wert des Goldes an. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 575—76. 22/6.) Bloch.

Organische Chemie.

F. Michel, *Ein Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan.* Durch Einw. von CS_2 auf S_2Cl_2 bei Ggw. von Eisenpulver (DRP. 72999) entsteht CCl_4. Vf. ersetzte in dieser Rk. den CS_2 durch das ebenfalls stark endothermische Acetylen. — *s-Tetrachloräthan*; man leitet in ein Gemisch von S_2Cl_2 mit etwa 1% seines Gewichtes Ferrum reductum Cl, dann, nach Verdrängung der unabsorbierten Reste von Cl durch CO_2, durch $CaCl_2$ getrocknetes Acetylen bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur (gelinde Kühlung), unterbricht, wenn die Absorption an Lebhaftigkeit nachläſst, das Einleiten von Acetylen, entfernt die Reste davon durch trockenes CO_2 u. leitet wieder Cl ein, verdrängt das nicht absorbierte Cl wieder durch CO_2 und leitet unter Regulierung der Temperatur wieder Acetylen ein etc. Zuletzt sättigt man das Prod. annähernd mit Acetylen, so daſs nur noch wenig S_2Cl_2 vorhanden ist, beseitigt dieses durch anhaltendes Schütteln mit W., treibt mit Wasserdampf über, wäscht das Öl des Destillates mit Sodalsg., trocknet und fraktioniert; es besteht aus s-Tetrachloräthan (Kp. 147°) mit wenig Pentachloräthan (Kp. 159°) u. Hexachloräthan (F. u. Kp. 186°); im Vorlauf findet sich Trichloräthylen (Kp. 88°). — *Hexachloräthan*; man leitet durch ein in gelindem Sieden befindliches Gemisch von S_2Cl_2 mit etwa 1—2% Ferrum reductum trockenes Acetylen, verdrängt, sobald die Einw. nachläſst, die im Absorptionsapp. vorhandenen Gase durch CO_2, leitet in die h. Fl. so lange Cl ein, bis sich gelbe Dämpfe zeigen, welche durch den Kühler nicht mehr vollkommen verdichtet werden, verdrängt die Gase wieder durch CO_2, leitet Acetylen ein etc. Zuletzt läſst man so viel Cl absorbieren, daſs aller S in S_2Cl_2 übergeführt wird, gieſst die heiſse Fl. von der schwarzen Ausscheidung ab, läſst erkalten, saugt das schon auskristallisierende Hexachloräthan ab, setzt zur Mutterlauge etwas Eisenpulver, erhitzt zum Sieden unter Rückfluſs behandelt wieder wie oben abwechselnd mit Acetylen u. Cl u. verfährt mit dem sich neuerdings ausscheidenden Hexachloräthan und seiner Mutterlauge mehrmals wie beschrieben. Aus der schlieſslich verbleibenden Mutterlauge destilliert man einen Teil des S_2Cl_2 ab, wodurch sich beim Erkalten neue Kristalle ausscheiden. Das rohe Hexachloräthan sublimiert man im Wasserdampfstrom, preſst das Sublimat ab u. kristallisiert es aus A. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1095—97. 15/6. [4/5.] Staſsfurt.)
Bloch.

Arthur Michael u. **Francis D. Wilson**, *Über den Verlauf der Zersetzung von gemischten Fettäthern durch Jodwasserstoffsäure.* (*Fünfte Mitteilung zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.*) (Vgl. S. 311.) Die Anwendung des Verteilungsprinzips führt bezüglich des Verlaufs der Zers. von *gemischten Fettäthern*, R·O·R′, durch HJ zu Folgerungen, mit welchen die in der Literatur über derartige Rkk. vorliegenden Angaben nicht übereinstimmen. Die Nachprüfung dieser Angaben seitens der Vff. hat nun ergeben, daſs überall Übereinstimmung zwischen Theorie und Vers. besteht, und daſs die vorliegenden Literaturangaben zu korrigieren sind. Aus *Methylpropyläther* u. HJ soll nach SILVA (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 429) nur CH_3J u. $C_3H_7 \cdot OH$ entstehen; in Wirklichkeit entsteht aber neben CH_3J auch etwas C_3H_7J. *Äthylpropyläther* liefert, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Forderungen des Verteilungsprinzips, mehr Äthyljodid als Propyljodid (ca. 2 : 1). *Propylisopropyläther* soll nach SILVA (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 430) und nach LIPPERT (LIEBIGs Ann. **276**. 190) mit HJ Isopropyljodid u. Propylalkohol liefern. In Wirklichkeit entstehen Propyljodid u. Isopropyljodid nebeneinander (ca. 1 : 1,2).

Nach den Vff. ist der Verlauf der Einw. von Halogenwasserstoff auf gemischte Äther durch folgende Gesetze darzustellen: 1. Enthält der Äther neben dem an O gebundenen Methyl ein anderes primäres oder ein sekundäres Alkyl, so bildet sich vorwiegend Methylhalogen und Alkylcarbinol. Ist aber neben Methyl ein tertiäres Alkyl vorhanden, so entstehen, u. zwar wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhalogen. — 2. Kommen im Äther zwei primäre, zwei sekundäre oder zwei derartige Alkyle gemischt vor, u. sind die betreffenden Radikale gröſser als Methyl, so entsteht ein Gemisch der Haloide und Carbinole der beiden Alkylreihen, und zwar in einem Verhältnis, das dem Verteilungsprinzip entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2569—77. 21/7. [2/7.] TUFTS Coll. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Louis Henry, *Vom Acetylchlorid und der Chlorwasserstoffsäure als Reagensien zur Unterscheidung einatomiger aliphatischer Alkohole verschiedener Art.* Vf. hat seine Unters. über die Einw. von *Acetylchlorid* auf primäre, sekundäre u. tertiäre Alkohole beträchtlich erweitert, aber stets die schon früher (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 537; C. **1906**. I. 997) ausgesprochene Gesetzmäſsigkeit bestätigt gefunden, daſs primäre u. sekundäre Alkohole Acetate bilden, tertiäre Chlorwasserstoffsäureester. In den Kreis der Betrachtung wurden gezogen alle Alkohole, die sich von $CH_3 \cdot CH_2OH$, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$ und $(CH_3)_3C \cdot CH_2OH$ ableiten, wenn man die H-Atome neben der OH-Gruppe durch CH_3-Gruppen ersetzt, ferner das Pentamethyläthanol (S. 15), das Methyldiäthylcarbinol, das Dimethylpropylcarbinol und das Triphenylcarbinol, dann auch eine ganze Reihe von Alkoholen, die das gemeinsam haben, daſs zwischen dem C-Atom mit der OH-Gruppe und der CH_3-Gruppe, in der die H-Atome der Reihe nach durch CH_3 ersetzt werden, stets eine CH_2-Gruppe eingeschoben ist, wie $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, $(CH_3 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ etc., $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, $(CH_3 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ etc. und $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ etc. Auch das Acetat des primären Trimethyläthylcarbinols, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, existiert, ist aber durch Rk. seines HBr-Esters mit K-Acetat dargestellt worden. Schlieſslich wurden noch ungesättigte primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole immer mit demselben Ergebnis untersucht.

Bemerkenswert ist auch, daſs in Mischung mit andersgearteten Alkoholen jeder Alkohol reagiert, als wenn er allein wäre. Eine Mischung von 8 g Trimethylcarbinol mit 8 g Isobutylalkohol liefert, mit Acetylchlorid behandelt, 7 g vom Kp. des tertiären Butylchlorids (52—53°) und 12 g vom Kp. des Isobutylacetats $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OCO \cdot CH_3$ (116—117°), eine Mischung von je 10 g des FRIEDELschen Pinakolinalkohols, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ und des Dimethylisopropylcarbinols, $(CH_3)_2CH \cdot$

$C(OH)(CH_3)_2$, liefert 9 g HCl-Ester des Dimethylisopropylcarbinols (Kp. 111—112°) und ca. 13 g vom Kp. des Pinakolinacetats, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH_3$ (143°).

Auch die unterschiedliche Wrkg. der HCl auf primäre u. sekundäre Alkohole einerseits, tertiäre andererseits, bestätigt sich ganz allgemein. Tertiäre Alkohole bilden ganz leicht, ohne Wärmezufuhr Ester, die primären und sekundären beladen sich zwar mit HCl, werden aber nur bei mehr oder weniger starker u. andauernder Erwärmung verestert.

Gelegentlich macht Vf. darauf aufmerksam, daſs das *Hydrat des Pentamethyläthanols* die Zus. $[(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(OH)(CH_3)_2] + H_2O$ hat. Auch spricht er seine Überzeugung aus, daſs ALLEN u. KÖLLIKER (LIEBIGS Ann. **227**. 116; C. **85**. 184) nicht, wie sie glaubten, in dem aus $(C_6H_5)_3 \cdot C(OC_2H_5)$ dargestellten Körper F. 99° das Triphenylcarbinolacetat in Händen gehabt haben, sondern den Chlorwasserstoffsäureester, $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$ (Kp. 111°), eine kleine Menge $(C_6H_5)_3 \cdot CH$ einschlieſsend. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 261—80. 8/5.*) LEIMBACH.

Louis Henry, *Neue Synthesen des Pentamethyläthanols und des Hexamethyläthans. Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (S. 15 u. 493) bildet sich 1. aus Pinakolin; $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$, in äth. Lsg. mit Methylmagnesiumbromid, $CH_3 \cdot Mg \cdot Br$, quantitativ in wenig lebhafter Rk. u. beweist damit auch die Acetonnatur und die Homogenität des Pinakons. — 2. Aus Aceton, $(CH_3)_2CO$ u. Pseudobutylmagnesiumchlorid, $(CH_3)_3 \cdot CMgCl$, in langsamer Rk. — Die Verwendung von käuflichem Bromisobuttersäureester an Stelle der entsprechenden Chlorverb. (l. c.) hat sich zur Darst. des Pentamethyläthanols nicht bewährt. — Das *Bromhydrin des Pentamethyläthanols* erhält man quantitativ beim Einleiten von gasförmiger HBr in eine Lsg. des Alkoholhydrats in 94% A. als weiſses, leicht gelb werdendes Pulver, mit Kampfergeruch. F. 143° unter leichter Zers. Swl. selbst in w. A., kaum in Ä. Ebenso bildet sich das *Jodhydrin*. Läſst man auf das Bromhydrin Methylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man mit ca. 33% Ausbeute *Hexamethyläthan*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C \cdot (CH_3)_3$ (S. 101).

Vf. macht auf die Ähnlichkeit des Hexamethyläthans, $(CH_3)_6C_2$, mit Perchloräthan, Cl_6C_2, aufmerksam. Als Kp.-Gesetzmäſsigkeit wird gefunden, daſs sich die beim Ersatz des CH_3 durch Cl beobachtete Kp.-Erhöhung vermindert, je weiter der Ersatz fortgeschritten ist. Die Kp.-Differenz zwischen $(CH_3)_4C$ und $(CH_3)_3CCl$ z. B. ist 42,5, zwischen $CH_3 \cdot CCl_3$ und CCl_4 aber nur 2,2°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 352—63. 2/6.*) LEIMBACH.

A. F. Holleman, *Bemerkung über die Darstellung des Pinakons*. In 200 g trockenem Aceton löst man 20 g ätzendes Quecksilbersublimat und gieſst die Lsg. in kleinen Portionen über Mg, das zu sehr feinem Draht ausgezogen ist und sich in einem mit Rückfluſskühler versehenen Kolben befindet. Nach der ersten lebhaften Rk. erwärmt man ca. 2 Stdn. auf dem Wasserbad, bis aus dem Kühler kein Aceton mehr tropft, behandelt dann die Reaktionsmasse mit W. u. gewinnt durch Dest. das Pinakon in Kristallen. Ausbeute 70 g. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 206—7. [Jan.] Amsterdam. Lab. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

A. Arbusow, *Über die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Derivate*. I. Geschichte der Frage nach der Struktur der phosphorigen Säure: Vf. bespricht ausführlich, in chronologischer Reihenfolge, alle hierhergehörigen Unterss., anfangend mit denjenigen HUMPHRY DAVYS (1812) und beschlieſsend mit denen N. LEWITZKIS (1903).

II. Über Darstellung der Ester der phosphorigen Säure vom Typus $P(OR)_3$: Zur Darst. der Äthylester wendet Vf. unter Berücksichtigung der Erfahrungen von ZIMMERMANN (LIEBIGS Ann. **175**. 18) und JAEHNE (LIEBIGS Ann.

256. 269; C. **90.** I. 961), folgendes Verf. an: Das frisch bereitete, getrocknete u. sorgfältig zerkleinerte Na-Alkoholat wird in einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler unter absol. Ä. getan und unter Kühlung tropfenweise mit äquivalenter Menge frisch destillierten PCl_3 versetzt. Zur Beseitigung der bräunlichen Farbe des Reaktionsgemisches setzt man gegen Ende der Rk. noch einen kleinen Überschuß von PCl_3 (ca. 3%) hinzu. Hierauf wird der Ä. auf dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Reaktionsgemisch einer fraktionierten Dest. im Vakuum unterworfen. Es lassen sich aus demselben drei fl. Verbb. isolieren: *Phosphorigsäuretriäthylester;* $P(OC_2H_5)_3$, farblose, leicht bewegliche Fl. mit angenehmem Geruch; Kp_{741}. 155,5—156,5°; D^0_0. 0,9777; D^{17}_0. 0,9605; Mol.-Gew. in Bzl.-Lsg. 154. Ist unl. in W., dagegen ll. in Ä., A., PAe. und anderen organischen Solvensien. Zeigt bleichende Eigenschaften, wird von konz. HNO_3 unter Entw. brauner Dämpfe, momentan oxydiert, und ebenso momentan entfärbt es Brom. Auf Grund dieser Daten schließt Vf., daß der von JAEHNE beschriebene Ester, Kp. 187—188°, keine einheitliche Verb. darstellte. — *Diäthylphosphorige Säure,* $P(OC_2H_5)_2OH$, eine farblose, bewegliche Fl. mit angenehmem äth. Geruch; $Kp_{754,5}$. 187—188°; D^0_0. 1,0912; D^{20}_0. 1,0722. In W. und organischen Solvensien ll. Zersetzt sich teilweise bei der Dest., wird von konz. HNO_3 ohne Gasentw. gelöst; entfärbt Br u. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen Nd. erst nach Zusatz von NH_3. — *Phosphorsäuretriäthylester,* $OP(OC_2H_5)_3$, farblose, bewegliche, fast geruchlose Fl., die mit W. in jedem Verhältnis mischbar ist; $Kp_{754,5}$. 214,5—215,5°; D^0_0. 1,0897; D^{19}_0. 1,0725. Zersetzt sich bei der Dest. und wird von konz. HNO_3 ohne Gasentw. gelöst.

Die *Methylester* werden in ganz analoger Weise dargestellt, wobei das Reaktionsprod. von der Einw. des PCl_3 auf Na-Methylat bei fraktionierter Dest. im Vakuum folgende Verbb. liefert: *Phosphorigsäuretrimethylester,* $P(OCH_3)_3$, leicht flüchtige, farblose und stark lichtbrechende Fl. von betäubendem Geruch; Kp. 111 bis 112°; D^0_0. 1,0790, D^{20}_0. 1,0540. In W. unter bedeutender Wärmeentw. l., wird von konz. HNO_3 explosionsartig, unter Entw. brauner Dämpfe, oxydiert. Seinen Eigenschaften nach ganz verschieden vom JAEHNEschen Ester (Kp. 182—185°). — *Dimethylphosphorige Säure,* $P(OCH_3)_2OH$, bewegliche, farblose, angenehm riechende Fl., die in W. und anderen Solvensien ll. ist. Kp_9. 56,6°; D^0_0. 1,2184, D^{25}_0. 1,1909. Mit konz. HNO_3 entwickelt sie nur langsam braune Dämpfe u. gibt mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt, einen voluminösen, weißen Nd. erst nach Zusatz von NH_3. Das Ag-Salz ist in h. A. wl. und kristallisiert aus demselben in seidenglänzenden Nadeln. — *Phosphorsäuretrimethylester,* $OP(OCH_3)_3$, bewegliche, farblose, fast geruchlose Fl., vollkommen identisch mit dem von WEGER (LIEBIGS Ann. **221.** 89) und CAVALIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19.** 887; C. **98.** II. 82) beschriebenen Körper. Kp_{758}. 192—193°; D^0_0. 1,2156, $D^{19,5}_0$. 1,1971.

Dasselbe Verf. benutzte Vf. zur Darst. der Esterverbb. des *n. Propylalkohols,* des *Isopropyl-* u. *Isobutylalkohols,* wobei er aus den betreffenden Reaktionsprodd., durch mehrfache fraktionierte Dest. derselben im Vakuum, folgende Verbb. isoliert hat: *Phosphorigsäuretripropylester,* $P(OC_3H_7)_3$, farblose, angenehm riechende, in W. swl. Fl.; $Kp_{759,5}$. 206—207°; D^0_0. 0,9705, $D^{21,5}_0$. 0,9503. — *Dipropylphosphorige Säure,* $P(OC_3H_7)_2OH$, farblose, angenehm riechende, in W. ll. Fl.; Kp_9. 91—91,2°; D^0_0. 1,0366, D^{20}_0. 1,0207. — *Phosphorsäuretripropylester,* $OP(OC_3H_7)_3$, farblose, bewegliche Fl., die durch Spuren von Br rot gefärbt wird. Kp_3. 120—121°. — *Phosphorigsäuretriisopropylester,* $P(OC_3H_7)_3$, farblose, schwach nach Kampfer riechende Fl. Kp_{10}. 60—61°; D^0_0. 0,9361; $D^{18,5}_0$. 0,9187. — *Diisopropylphosphorige S.,* $P(OC_3H_7)_2OH$, farblose, angenehm riechende, in W. ll. Fl. Kp_{10}. 76—77°; D^0_0. 1,0159, D^{18}_0. 0,9972. — Phosphorsäuretriisopropylester, $OP(OC_3H_7)_3$, farblose, fast geruchlose Fl., die in wenig W. kaum l. ist; Kp_{758}. 218—220°. — *Phosphorsäuretriisobutylester,* $OP(OC_4H_9)_3$, farblose, geruchlose, in W. kaum l. Fl. Kp_{10}. 135—136°; D^0_0. 0,9698. Die Verss.,

den *Phosphorigsäuretriisobutylester* von der beigemengten *diisobutylphosphorigen Säure*, mittels fraktionierter Dest. zu trennen, sind erfolglos geblieben.

Von obigen Estern werden diejenigen von der Form $P(OR)_3$ von konz. HNO_3 aufserordentlich leicht oxydiert, u. ebenso leicht wird von ihnen Br addiert. Ein Vergleich der physikal. Eigenschaften aller dieser Verbb. zeigt, dafs mit wachsendem Mol.-Gew. des in ihnen enthaltenen Alkoholradikals, ihre Kpp. regelmäfsig zunehmen, dagegen ihre DD. stetig abnehmen. Zugleich werden die Unterschiede der Kpp. der Phosphorigsäureester und der entsprechenden alkylphosphorigen SS. immer kleiner. Dies ist auch der Grund, weswegen Phosphorigsäuretriisobutylester von der diisobutylphosphorigen S. mittels fraktionierter Dest. nicht getrennt werden kann. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 161—228. 10/7. Nowo-Alexandrien. Chem. Lab. d. landw. Akad.) V. ZAWIDZKI.

A. Arbusow, *Über die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Derivate. III. Über Verbindungen der Derivate des dreiwertigen Phosphors mit Monohalogensalzen des Kupfers.* SCHÜTZENBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris **18**. 101), RISLER (Bull. Soc. Chim. Paris **18**. 51) und LINDET (Ann. Chim. Phys. [6] **11**. 190) hatten mehrere Verbb. des PCl_3 und der neutralen Phosphorigsäureester $P(OR)_3$ mit $PtCl_2$ und $AuCl_3$ beschrieben. Vf. findet, dafs derartige Additionsverbb. besonders leicht die Monohalogensalze des Kupfers mit allen Derivaten des dreiwertigen Phosphors eingehen. Meistenteils genügt es schon, die betreffenden Körper miteinander zu vermischen, um diese Additionsrk. einzuleiten. Wird z. B. ein Phosphorigsäuretrialkylester mit äquivalenter Menge eines Kupfermonohalogensalzes vermischt, so löst sich das Kupfersalz unter starker Wärmeentw. in dem Ester auf, und beim Abkühlen erstarrt die Lsg. zu einem kristallinischen Magma. Nur in seltenen Fällen mufs die Rk. durch Erwärmen auf 100°, höchstens 150°, beschleunigt werden.

Auf diese einfache Art und Weise hatte Vf. folgende Doppelverbb. hergestellt und analysiert: $CuCl \cdot P(OCH_3)_3$, farblose, an der Luft zerfliefsliche Kristalle quadratischer Form. F. 190—192°; ll. in Chlf., wl. in A., swl. in Ä.; Mol.-Gew. in Chlf. 374. — $CuBr \cdot P(OCH_3)_3$, schöne, farblose Tafeln quadratischer Form aus Chlf. F. 180—182°; ll. in Chlf., swl. in A., Ä. und PAe.; Mol.-Gew. in Chlf. 576. — $CuJ \cdot 2P(OCH_3)_3$, durch Erwärmen der beiden Komponenten unterhalb 100°. Zentimeterlange, farblose, rhombische Tafeln aus Ä.; F. 69—70°; ll. in Ä. und Chlf. — $CuJ \cdot P(OCH_3)_3$, durch Erwärmen der Komponenten oberhalb 150°. Farblose Nadeln. F. 175—177°; ll. in Chlf., swl. in Ä. — $CuCl \cdot P(OC_2H_5)_3$, farblose, ölige Fl., die von der Luft leicht oxydiert u. vom W. nur langsam zers. wird. — $CuBr \cdot P(OC_2H_5)_3$, weifse Schuppen aus A. F. 27—28°; ll. in Ä., Bzl., PAe. und anderen Solvenzien. Wird vom luftfreien W. nicht zers. — $CuJ \cdot P(OC_2H_5)_3$, farblose, doppelbrechende, sechsseitige Tafeln aus PAe. F. 109—110°; ll. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. Mol.-Gew. in Bzl. 1088. — $CuCl \cdot P(OC_3H_7)_3$ und $CuBr \cdot P(OC_3H_7)_3$, nicht näher untersuchte Fll. — $CuJ \cdot P(OC_3H_7)_3$, kleine Nadeln aus PAe.; F. 64—65°. — $CuCl \cdot P[OCH(CH_3)_2]_3$, bandartige Tafeln aus PAe. F. 112—114°; sll. in Ä., ll. in Chlf., Bzl. und PAe. — $CuBr \cdot P[OCH(CH_3)_2]_3$, längliche Tafeln aus PAe. F. 149—150°; ll. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. — $CuJ \cdot P[OCH(CH_3)_2]_3$, bandartige Kristalle aus Ä. F. 184—185°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und PAe. — $CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3$, stark lichtbrechende, bis 0,5 cm lange Rhomboeder aus Äthylbromid. F. 95—96°; ll. in Chlf., l. in Ä., wl. in PAe. — $CuCl \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, farblose Tafeln aus Ä. F. ca. 70°; ll. in Ä. — $CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3$, rhombische, stark lichtbrechende Tafeln. F. 90,5—91,5°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä. und PAe.; an der Luft schnell zersetzbar. — $CuBr \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, durch Erwärmen von $CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3$ mit $P(OC_6H_5)_3$. Lange Tafeln aus Ä. F. 73—74°. — $CuJ \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, prachtvolle, zu Drusen verwachsene Prismen aus Ä. F. 73—76°; ll. in Ä. u. Chlf. — $CuCl \cdot P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3 \cdot P(OC_6H_5)_3$,

aus einem Gemisch von $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3$ und $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_2OH$ durch Einw. von $CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3$ und Abdestillieren von $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3OH$. Farblose Kristalle. F. 54—55°; ll. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in PAe. — $CuBr \cdot P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3 \cdot P(OC_6H_5)_3$, farblose Kristalle. F. 58—59°; ll. in Chlf. und Bzl.

Analoge Additionsverbb. mit Monohalogenkupfersalzen gaben ferner die Phosphine, die Chloranhydride der alkylphosphorigen SS. $P(OR)Cl_2$ und die Trihalogenverbb. des Phosphors. Von diesen Verbb. wurde in reinem Zustande nur $CuJ \cdot 2P(C_2H_5)_3$ dargestellt. Rhombische Tafeln aus PAe. F. 37—39°.

Sämtliche Derivate des fünfwertigen Phosphors, wie z. B. $OP(OCH_3)_3$, $OP(OC_2H_5)_3$, $OP(OC_3H_7)_3$, $OP[OCH(CH_3)_2]_3$, $OP[OC_2H_3(CH_3)_2]_3$, $CH_3PO(OCH_3)_2$, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, $C_3H_7PO(OC_3H_7)_2$ etc., verhielten sich vollständig indifferent gegen die Kupfermonohalogensalze. Hieraus schließt Vf., daß nur die Derivate des dreiwertigen Phosphors mit Kupfermonohalogensalzen charakteristische Additionsverbb. eingehen. Da andererseits die phosphorige S. PH_3O_3 selbst, wie auch die verschiedenen dialkylphosphorigen SS. $P(OR)_2OH$ weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur mit den Kupfermonohalogensalzen irgend welche Additionsverbb. eingehen, so muß in ihnen die Existenz eines fünfwertigen Phosphoratoms angenommen werden. Dementsprechend wird die Konstitution dieser Verbb. durch folgende Strukturformeln ausgedrückt: $\overset{O}{H}\!>\!P(OH)_2$ und: $\overset{O}{H}\!>\!P(OR)_2$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 293—319. 19/7. Nowo. Alexandrien. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) v. ZAWIDZKI.

Otto Stillich, *Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure.* I. Mitteilung. Darstellung. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1245; C. **1905**. I. 1131.) Vf. hat den Verlauf der Rk. u. die Ausbeuten nach den Verff. von MELSENS (LIEBIGS Ann. **52**. 276), BAUMSTARK (LIEBIGS Ann. **140**. 81), FRANCHIMONT (C. r. d. l'Acad. des sciences **92**. 1054) u. von COLLMANN (LIEBIGS Ann. **148**. 109) bestimmt. Eine einfache u. ergiebige Methode ist folgende: Man versetzt 50 g Chloressigsäure mit 300 ccm W., 76 g Kristallsoda, 130 g kristallisiertem Natriumsulfit, kocht, bis sich in einer Probe keine SO_2 mehr nachweisen läßt, fällt mit einer h. Lsg. von 130 g $BaCl_2$ in ca. 200 ccm W. zunächst Spuren von $BaSO_4$, dann aus dem Filtrat Bariumsulfoacetat, wäscht dieses mit k. W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. aus, setzt dessen wss. Suspension mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. H_2SO_4 um, filtriert, fügt das gleiche Volumen A. zum Filtrat, ein wenig $PbCO_3$ und Ag_2O zum Ausfällen von Spuren H_2SO_4 u. HCl, leitet in die klare Fl. etwas H_2S u. dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, zwischendurch event. nochmals unter Zusatz von Tierkohle filtrierend. Man erhält so eine 65%ige S., die man im Vakuum bei ca. 50° Wasserbadtemperatur weiter konzentriert. — Wasserklare, prismatische Tafeln oder weiße Nadeln (aus W.) mit $1H_2O$; F. 84—86°; sll. in Aceton und A.; unl. in absol. Ä., Nitrobenzol u. Chlf.; schm., mit Bzl. erwärmt, u. erstarrt beim Abkühlen undurchsichtig; beständig beim Kochen mit W., verd. SS. u. Alkalien; ziemlich beständig gegen konz. H_2SO_4. Entwickelt von ca. 190° an CO_2, von 210° an auch SO_2. — Na-Salz; fast unl. in A. — $C_2H_2O_5S(NH_4)_2$; nicht hygroskopische Nadeln; reagiert sauer auf Lakmus, F. 153—173°. — Ba-Salz; sechsseitige Blättchen. — $C_2H_2O_5SSr \cdot H_2O$; kleine, an beiden Seiten zugespitzte Nadeln. — $C_2H_2O_5SCa \cdot 1^1/_2H_2O$ prismatische Stäbchen. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 538—44. 9/6. Berlin. Chem. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) BLOCH.

H. Beckurts u. G. Frerichs, *Beiträge zur Kenntnis der Thiooxyfettsäureanilide.* (Vgl. Vff., J. f. pr. Chem. [2] **66**. 172; C. **1902**. II. 931.) I. Anilide der Thioglykolsäure, der α-Thiomilchsäure und der α-Thiooxybuttersäure.

Bearbeitet von **L. Hartwig**. *Methylthioglykolsäureanilid*, $C_9H_{11}OSN = CH_3SCH_2 \cdot CONHC_6H_5$. B. bei 1-stdg. Erhitzen von 1,67 g Thioglykolsäureanilid in 20 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH mit etwas überschüssigem CH_3J im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade. Aus A. durch W. farblose Blättchen, F. 74°, ll. in A. u. Ä., unl. in W. Das homologe *n-Propylanilid*, $C_{11}H_{15}OSN = C_3H_7SCH_2CONHC_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von 5 g Thioglykolsäureanilid in 60 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH mit 3,8 g n. Propylbromid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln, F. 57°. Die analog erhältliche *Isopropylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, bildet flache Nadeln, F. 67°. Das aus Äthylenbromid erhaltene *Äthylenthioglykolsäureanilid*, $C_{16}H_{20}O_2S_2N_2 = C_2H_4(SCH_2CONHC_6H_5)_2$ bildet leichte, farblose Nadeln, F. 158°, wl. in k. A., unl. in W. Das homologe *Propylenanilid*, $C_{19}H_{22}O_2N_2S_2$, stellt farblose Nadeln, F. 154—155° dar. — *Carboxymethylthioglykolsäureanilid*, $C_{10}H_{11}O_3SN = CH_3OOCSCH_2CONHC_6H_5$. B. beim Erwärmen von 3,3 g Thioglykolsäureanilid in alkoh. KOH mit etwas überschüssigem Chlorkohlensäuremethylester. Farblose Nadeln (aus verd A.), F. 83°, ll. in A., unl. in W. Das entsprechende *Bensylanilid*, $C_{15}H_{15}ONS$, bildet farblose, flache Nadeln, F. 73,5°, ll. in A., unl. in W. — *Bensylidenthioglykolsäureanilid*, $C_{22}H_{20}O_2S_2N_2 = C_6H_5CH(SCH_2CONHC_6H_5)_2$. B. beim 3—4-stdg. Erwärmen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäureanilid auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln, F. 182°. — Mit einer wss. KNO_2-Lsg. gibt Thioglykolsäureanilid in alkoh. Lsg. auf Zusatz verd. HCl die entsprechende *Nitrosoverb.*, $C_9H_9O_2SN_2 = NOSCH_2CONHC_6H_5$, aus A. durch W. lange, rote Kristallnadeln, ll. in A. und Ä., unl. in W., sich allmählich, besonders beim Erwärmen zers. unter N_2O-Entw., wobei schließlich *Dithiodiglykolsäureanilid*, $(SCH_2CONHC_6H_5)_2$, zurückbleibt. $HgCl_2$ wirkt nicht oxydierend, wie $CuSO_4$, auf das Thioglykolsäureanilid, sondern es entsteht beim Überschuß von $HgCl_2$ die *Verb.* $Hg(SCH_2CONHC_6H_5)Cl$, gelblichweißes, mikrokristallinisches Pulver, unl. in den üblichen Solvenzien und beim Überschuß des Anilids die *Verbindung*, $Hg(SCH_2CONHC_6H_5)_2$, aus Eg. Kristallblättchen, beim Erhitzen sich zers., fast unl. in den üblichen Solvenzien. — *α-Methylthiomilchsäureanilid*, $C_{10}H_{13}OSN = CH_3SCH_2 \cdot CHCONHC_6H_5$. B. beim 1-stdg. Erhitzen von 1,8 g α-Thiomilchsäureanilid in alkoh. KOH mit etwas überschüssigem CH_3J im Einschmelzrohr im Wasserbade. Aus A. farblose, glänzende Nadeln, F. 126°. Das analog, aber im offenen Kölbchen erhaltene homologe *α-n-Propylanilid*, $C_{12}H_{17}ONS = CH_3(CH_2)_2SCH(CH_3)CONHC_6H_5$, bildet nadelförmige Kristalle (aus A.), F. 92°, unl. in W., ll. in A. u. Ä. Die entsprechende *Isopropylverb.* stellt farblose Nadeln, $C_{12}H_{17}ONS$, F. 84°, dar. — *α-Äthylenthiomilchsäureanilid*, $C_{20}H_{24}O_2S_2N_2 = C_2H_4[S(CH_3CH)CONHC_6H_5]_2$. B. aus α-Thiomilchsäureanilid und Äthylenbromid. Farblose Nadeln (aus A.), F. 172—174°. Das beim Erhitzen von 3,6 g α-Thiomilchsäureanilid in alkoh. KOH mit 2,2 g Propylenbromid am Rückflußkühler im Wasserbade erhaltene *α-Propylenanilid*, $C_{21}H_{26}O_2S_2N_2$, ist ein schwach gelbliches Öl. Das mit Chlorkohlensäuremethylester erhaltene *α-Carboxymethylthiomilchsäureanilid*, $C_{11}H_{13}O_3SN$, bildet aus A. glänzende Blättchen, F. 103,5°, sll. in A. und Ä., unl. in W. Das entsprechende *α-Bensylanilid*, $C_{16}H_{17}ONS$, bildet flache, farblose Nadeln, F. 119,5°, die *α-Bensylidenverbindung*, $C_{25}H_{26}O_2S_2N_2$, farblose Nadeln, F. 187°, u. das *α-Nitrosoanilid* ein rotes, sich leicht zers., nicht analysierbares Öl. $HgCl_2$ lieferte je nach den Bedingungen (s. o.) die *Verb.* $Hg[S(CH_3CH)CONHC_6H_5]_2$, aus Eg. kleine Kristalle, F. über 200° unter Zers., fast unl. in fast allen Solvenzien u. b) die *Verb.* $CH_3CHS(HgCl)CONHC_6H_5$, mikrokristallinisches Pulver, F. 110—120° unter Zers., unl. in den üblichen Solvenzien. — *α-Methylthiooxybuttersäureanilid*, $C_{11}H_{15}OSN = CH_3CH_2(SCH_3)CHCONHC_6H_5$. Aus A. farblose Nadeln, F. 111—112°. — *α-Isopropylanilid*, $C_{12}H_{19}OSN = CH_3CH_2CH[SCH(CH_3)_2]CONHC_6H_5$, aus verdünntem A. farblose, flache Nadeln, F. 87—88°. — *α-Äthylenanilid*, $C_{22}H_{30}O_2N_2S_2 = C_2H_4[S(CH_3CH_2CH)CONHC_6H_5]_2$, aus A. farblose Nadeln, F. 125°. — *α-Propylenanilid*, $C_{23}H_{30}O_2S_2N_2$, zähes, gelbliches Öl, nach

längerem Stehen kristallinisch erstarrend. — *α-Carboxymethylamilid*, $C_{12}H_{15}O_2SN$, farblose Nadeln, F. 82°. — *α-Benzylamilid*, $C_{17}H_{19}ONS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 89°. — *α-Benzylidenamilid*, $C_{27}H_{20}O_2N_2S_2$, aus A. farblose Blättchen, F. 148°. — *α-Nitrosoverb.*, rotes, sich leicht zers. Öl. $HgCl_2$ lieferte die beiden sich leicht zers., nicht analysierten *Verbb.* $Hg[S(CH_2CH_2CH)CONHC_6H_5]$ und $CH_2CH_2CHS(HgCl)CONHC_6H_5$, weiße, mikrokristallinische Pulver.

II. Die Toluidide der Thioglykolsäure. Bearbeitet von **Carl Beyer.** Die durch Erhitzen gleicher Moleküle Chloressigsäure, Toluidin und Rhodankalium in wss. Lsg. gewonnenen *Carbaminthioglykolsäuretoluidide*, $CONH_2SCH_2CONHC_7H_7$, liefern mit NH_3 *Thioglykolsäuretoluidide*, die mit Halogenalkylen, Aldehyden und dergl. die im folgenden beschriebenen Derivate liefern: *Carbaminthioglykolsäure-o-toluidid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 123—124°, l. in A., Ä., Eg., unl. in W. Liefert in h. NH_3 gelöst beim Ausfällen mit HCl in einer CO_2-Atmosphäre *Thioglykolsäure-o-toluidid*, $C_9H_{11}OSN = HSCH_2CONHC_7H_7$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 84—85°, ll. in A., unl. in W. Gibt in HCl-saurer, alkoh. Lsg. mit überschüssiger $FeCl_3$-Lsg. das *Dithioglykolsäure-o-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [SCH_2CONHC_7H_7]_2$, aus A. farblose Nadeln, F. 164—165°. — *Methylverb.*, $C_{10}H_{13}ONS = CH_3SCH_2CONHC_7H_7$, aus dem Toluidid durch CH_3J in alkal., alkoh. Lsg. erhältlich, bildet farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 65—66°. — *Äthylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 60—61°. — *Äthylenverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, farblose Warzen (aus Eg.), F. 184—185°. — *Dimethylmethylenverbindung*, $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2$. Bildung beim 10 Minuten langen Einleiten von HCl in eine Lösung von Thioglykolsäure-p-toluidid in überschüssigem Aceton. Farblose Blättchen (aus A.), F. 160—161°. — *n-Propylverb.*, $C_{12}H_7ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 57—58°. — *Isopropylverb.*, $C_{12}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 61—62°. — *Benzylverb.*, $C_{16}H_{17}OSN$, farblose Nadeln (aus verd. A.) F. 74 bis 75°. — *Carboxymethylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3SN$, farblose Nadeln (aus verd A.), F. 90—91°. — *Carboxäthylverb.*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 78—79°. — *Thiodiglykol-o-toluididsäure*, $C_{11}H_{13}O_2NS = S(CH_2OCNHC_7H_7)CH_2COOH$. B. beim Erhitzen von 3,6 g Thioglykolsäure-o-toluidid in alkoh. KOH (2,4 g KOH) mit 1,9 g Chloressigsäure auf dem Wasserbade. Farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle, F. 125—126°, unl. in W., ll. in A. u. Eg. Der entsprechende *Methylester*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, aus dem Toluidid durch Chloressigsäuremethylester erhältlich, bildet ein zähes, gelbliches Öl, ll. in A. und Ä., unl. in W. — *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_3NS$, gelbliches, zähes Öl. Das aus dem Toluidid durch Chloracetamid erhältliche *Toluididsäureamid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, bildet (aus verd. A.) farblose Nadeln, F. 150—151°. — *Thiodiglykolsäure-o-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S = S(CH_2CONHC_7H_7)_2$, aus dem o-Toluidid durch Chloracet-o-toluidid, erwies sich identisch mit der von GROTHE (Arch. der Pharm. **238**. 601; C. **1901**. II. 1269) beschriebenen Verb. — *Carbaminsäure-m-toluidid*, $C_{10}H_{12}O_2SN_2$. B. wie die isomere o-Verb. Farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 151—152°. — *Thioglykolsäure-m-toluidid*, $C_9H_{11}ONS$, farblose Nadeln, F. 152—153°, ll. in A., unl. in W. — *Dithioglykolsäure-m-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$. B. wie die isomere o-Verb. Farblose Nadeln (aus A.), F. 162—163°. — *Methylthioglykolsäure-m-toluidid*, $C_{10}H_{13}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 52—53°. — *Äthylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, gelbliches, nicht analysenrein erhaltenes Öl. — *Äthylenverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 127—128°. — *Oxäthylverb.*, $C_{11}H_{15}O_2NS = CH_2OHCH_2SCH_2CONHC_7H_7$, aus dem Thioglykolsäure-m-toluidid u. Äthylenchlorhydrin. Farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 89—90°. — *Dimethylmethylenverb.*, $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2$, aus A. farblose Blättchen, F. 141—142°. — *Benzylverb.*, $C_{16}H_{17}ONS$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 39—40°. — *Carboxymethylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, dickflüssiges Öl, ll. in A. u. Ä. — *Carboxyäthylverb.*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 82—83°. — *Thiodiglykol-m-toluididsäure*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, farblose Blättchen,

F. 99—100°. — *Methylester der Säure*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, dickflüssiges, gelbliches Öl. — *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_3NS$, gelbliches, dickflüssiges Öl. — *Säureamid*, $C_{11}H_{14}N_2O_2S$, farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle, F. 97—98°. — *Thiodiglykolsäure-m-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 135—136°. — *Carbaminthioglykolsäure-p-toluidid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S$. B. wie die entsprechenden o- und m-Verbb. Farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 196°. — *Thioglykolsäure-p-toluidid*, $C_9H_{11}ONS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 125—126°. — *Dithiodiglykolsäure-p-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus Alkohol + Eg.), F. 180—182°. — *Methylthioglykolsäure-p-toluidid*, $C_{10}H_{13}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 102—103°. — *Äthylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 84—85°. — *Äthylenverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 194—195°. — *Oxäthylverb.*, $C_{11}H_{15}O_2NS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 87—88°. — *Dimethylmethylenthioglykolsäure-p-toluidid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 182—183°. — *n-Propylverb.*, $C_{12}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 80—81°. — *Isopropylverb.*, $C_{12}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 66—67°. — *Benzylverb.*, $C_{16}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 73—74°. — *Benzylidenverb.*, $C_{25}H_{20}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 185—186°. — *Carboxymethylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 96—97°. — *Carboxäthylverb.*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 126—127°. — *Thiodiglykol-p-toluididsäure*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, farblose Kristalle, F. 101—102°. — *Methylester der Säure* $C_{12}H_{15}O_3NS$, Öl, nach längerer Zeit kristallinisch erstarrend, F. 38—39°. — *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_3NS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 46—47°. — *Amid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, farblose Blättchen, F. 148—149°. — *Thiodiglykolsäure-p-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, aus Thioglykolsäure-p-toluidid u. Chloracet-p-toluidid, ist mit der von GROTHE (l. c.) beschriebenen Verb. identisch. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 25—50. 11/7. Braunschweig. Pharmaz. Inst. Herzogl. Techn. Hochschule.) ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch und **K. S. Caldwell**, *Bildung von aci-Nitroformester*. Die vor kurzem entdeckten aci-Nitrophenolester haben zu Verss. geführt, die Isomerie von farblosen und farbigen Estern einer tautomeren Wasserstoffverb. auch bei anderen farblosen Pseudosäuren aufzufinden, die gleich den Nitrophenolen unter Atomverschiebung farbige Salze und farbige Ionen bilden. Ein solcher, allerdings nur indirekter Nachweis ist den Vff. beim *Nitroform* gelungen. Von den beiden isomeren Estern:

$CH_3 \cdot C(NO_2)_3$	$(O_2N)_2C : NO_2 \cdot CH_3$
(echter Nitroformester)	(aci-Nitroformester)

ist der erstere, das Trinitroäthan, die farblose, stabile Form, die nach der bisherigen Kenntnis bei der Alkylierung des Nitroformsilbers allein entsteht. Die genaue Verfolgung der Rk. zwischen Nitroformsilber u. CH_3J hat nun aber folgendes ergeben: Wie aus Nitrophenolsilber durch Alkylierung regelmäßig eine kleine Menge freies Nitrophenol entsteht, so bildet sich aus Nitroformsilber analog stets etwas freies Nitroform, dessen Entstehung auch hier wohl nur durch Verseifung des aci-Esters gedeutet werden kann. Die aci-Nitroester werden ja durch W. sehr leicht verseift, und der Ausschluß von W. ist hier nicht möglich, da Nitroformsilber nur als kristallwasserhaltiges Salz existiert.

Bei —75° entsteht aus Nitroformsilberhydrat und CH_3J in äth. Lsg. das Additionsprod. *aci-Nitroformsilberjodmethyl*, $(O_2N)_2C : NO_2Ag \cdot 2CH_3J$. Diese Verb. bildet gelbe Kriställchen, die sich bei —70° unter der Fl. beliebig lange halten u. auch noch bei 0° anscheinend unverändert sind. Zwischen +6 und +8° zers. sie sich aber, gleichviel, ob sie sich unter wasserfreier Fl. oder an der Luft befinden, explosionsartig glatt in Trinitroäthan und AgJ. Unter wasserhaltiger Fl. liefern die Kristalle weit unter 0° fast ebenso glatt Nitroform. Durch Alkylierung des

ätherlöslichen Nitroformsilberhydrats in Ä., A. oder W. erhält man dagegen bei derselben Temperatur, bei welcher das feste Additionsprod. Nitroform liefert, fast quantitativ Trinitroäthan und nur Spuren von Nitroform. Bezüglich der Erklärung dieser Rkk., sowie bezüglich der Begründung der Konstitutionsformel des aci-Nitroformsilberjodmethyls muſs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2472—78. 21/7. [19/6.].) PRAGER.

A. Hantzsch, *Trinitromethan und Triphenylmethan.* Die Derivate des *Trinitromethans* und des *Triphenylmethans* zeigen nicht nur eine formelle, sondern auch eine weitgehende chemische Analogie. Diese zeigt sich auch darin, daſs es nach Verss., die auf Veranlassung des Vfs. von K. S. CALDWELL angestellt worden sind, nicht möglich ist, Hexanitroäthan darzustellen; diese Verss. erinnern an diejenigen GOMBERGs zur Isolierung von Hexaphenyläthan.

Nitroformsilber sollte mit Jod nach folgender Gleichung reagieren:

$$2C(NO_2)_3Ag + J_2 = 2AgJ + (NO_2)_3C\cdot C(NO_2)_3.$$

Allein die Umsetzung führt nicht zum Hexanitrokörper, sondern zu *Jodpikrin*, $JC(NO_2)_3$. Dieses kristallisiert aus Ä., Bzl., Lg., bildet farblose Prismen, F. 58°, liefert mit $AgNO_3$ in wss.-alkoh. Lsg. quantitativ AgJ, reagiert mit KOH nach der Gleichung: $3JC(NO_2)_3 + 6KOH = 3C(NO_2)_3K + 2KJ + KJO_3 + 2H_2O$, reagiert mit $AgNO_2$ glatt unter B. von *Tetranitromethan*, ist aber gegenüber Nitroformsilber völlig indifferent, so daſs auch die Rk.:

$$JC(NO_2)_3 + AgC(NO_2)_3 = AgJ + (NO_2)_3C\cdot C(NO_2)_3$$

nicht realisierbar ist.

Offenbar besteht zwischen zwei Resten $\cdot C(NO_2)_3$ keine Affinität mehr zur B. des Doppelmoleküls $(NO_2)_3C\cdot C(NO_2)_3$. Danach muſs man aber erwarten, daſs auch im Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3$, der Affinitätsbetrag zwischen den beiden Resten $(C_6H_5)_3C\cdot$ äuſserst gering sein werde, daſs also aus Hexaphenyläthan sehr leicht Triphenylmethankörper entstehen werden. Da nun das sogen. *Triphenylmethyl* von GOMBERG nach der Molekulargewichtsbest. dimolekular ist, so ist Vf. der Ansicht, daſs diesem KW-stoff keine andere Konstitutionsformel als diejenige des *Hexaphenyläthans*, $(C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3$, zuzuschreiben ist. Vf. stellt die drei Verbb.:

$(C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3$	$(CH_3)_2As\cdot As(CH_3)_2$	$(C_6H_5)_2N\cdot N(C_6H_5)_2$
Hexaphenyläthan	Kakodyl	Tetraphenylhydrazin

in Parallele, in welchen allen der Zusammenhalt der beiden Molekülhälften äuſserst gering geworden ist.

Vf. legt alsdann den Parallelismus zwischen Trinitromethan, $\overset{+}{H}[\overset{-}{C}(NO_2)_3]$, und Triphenylcarbinol, $\overset{-}{HO}[\overset{+}{C}(C_6H_5)_3]$, dar und bespricht insbesondere die Konstitution des Sulfates $(JC_6H_4)_2C\cdot SO_4H$, welches von KEHRMANN als chinoide Verb., von v. BAEYER als Carboniumsalz formuliert worden ist. Bezüglich dieser Ausführungen muſs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2478—86. 21/7. [19/6.].) PRAGER.

J. Forschbach, *Über den Glucosaminkohlensäureäthylester und sein Schicksal im Stoffwechsel des pankreas-diabetischen Hundes.* Zur Darst. des Glucosaminkohlensäureäthylesters wurde eine in der Kälte etwa halbgesättigte Lsg. von salzsaurem Glucosamin mit einem Überschuſs von feingepulvertem Bleioxyd unter allmählichem

Zusatz der berechneten Menge Monochlorkohlensäureester ca. ½ Stunde geschüttelt. Man fügt der Mischung das gleiche Volumen absol. A. zu und filtriert vom Chlorblei ab. Aus der verd. alkoh. Lsg. bilden sich nach dem Eindampfen lockere, gelatinöse Klumpen, die sich beim Absaugen in blendend weiße Kristalle verwandeln. — Die wss. Lsg. des reinen Körpers reagiert auf Lakmus neutral. In h. W. ll.; 100 ccm einer kalt gesättigten wss. Lsg. enthalten 32,66 g; 100 ccm einer kalt gesättigten alkoh. Lsg. (99,8%) enthalten 0,2675 g Substanz. Unl. in Ä. und Bzl. Bräunt sich bei 165°. F. 166—167° unter Geruch nach Karamel. Eine 14,8515%ige wss. Lsg. drehte bei 10,25° im 2 dcm-Rohr um 9,855 nach rechts. $\alpha[D] = 33{,}18°$. Gibt die MOLISCHsche Furfurolrk., ist nicht gärungsfähig, zersetzt sich mit Laugen unter Karamelgeruch und reduziert Wismut- und Kupfersalze. Das Reduktionsvermögen ist geringer als das des Traubenzuckers. Zus. $C_9H_{17}O_7N$. Beim Erhitzen der wss. Lgs. mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium entsteht ein voluminöser Nd. von rotbraunen Kristallen. Das Phenylhydrazinprod. ist in h. W. wl.; 100 ccm einer kalt gesättigten Lsg. enthalten 0,056 Substanz, 100 ccm einer kalt gesättigten alkoh. Lsg. enthalten 2,173 g Substanz. Wl. in Bzl., unl. in Ä. F. 180—181°. Zus. $C_{19}H_{14}O_3N_3$. Das aus dem Ester und dem Phenylhydrazin entstehende Hydrazon (diesem zukommende Formel $C_{15}H_{22}O_6N_3$), wird also nicht nur um H_2O, sondern auch um die Gruppe $C_3H_7O_3N$ ärmer, wobei es sich nur um die Gruppe des Urethans $NH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ handeln dürfte. Diese Gruppe ist also im Reagensglase leicht abspaltbar, was einer Umprägung des Glucosamins in den entsprechenden Zucker entspricht. Vers., den Ester mit gesättigter alkoh. NH_3-Lsg. zu verseifen, waren bis jetzt erfolglos. — Da es für die physiologische Unters. hauptsächlich auf die —NH—CO-Bindung ankam, prüfte Vf. zunächst das Schicksal des Esters im Organismus von pankreasdiabetischen Hunden nach Zufuhr desselben per os. Aus den Verss. geht hervor, daß diese größere Quantitäten von Glucosaminkohlensäureäthylester verbrennen. Das Glucosamin wird also auch vom pankreasdiabetischen Hunde nicht zur Zuckerbildung verwertet, wenn es in einer Form verfüttert wird, die seiner mutmaßlichen Bindung im Eiweiß — amidartig mit einer Säuregruppe verknüpft — entspricht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 313 bis 325. Juli. Köln. Augustahospital.) RONA.

F. Carlo Palazzo und **A. Caldarella**, *Über einige Stickstoffderivate des Acetylcarbinols* (vgl. LEONARDI und DE FRANCHIS, Gaz. chim. ital. **33**. I. 316; C. **1903**. II. 281). *p-Nitrophenylhydrazon des Acetylacetols*, $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_2H_3OOCH_2C(CH_3):N_2HC_6H_4NO_2$. B. Aus Acetylacetol bei Zusatz von einer wss. salzsauren Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin u. überschüssigem Natriumacetat. Aus Bzl. gelbes Kristallpulver, F. 144°. — *p-Bromphenylhydrazon des Acetylacetols*, $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$. B. Wie das entsprechende Nitrohydrazon. Aus Lg., Bzl. oder am besten aus A. weiße Schuppen, an der Luft sich alsbald gelb färbend und schließlich völlig verharzend, F. 137—138°. — *p-Nitrophenylhydrazon des Acetols*, $C_9H_{11}O_3N_3$. B. Wie die entsprechenden Derivate des Acetylacetols. Aus Xylol hellgelbes Kristallpulver, F. 190 bis 191°. Das entsprechende *p-Bromphenylhydrazon*, $C_9H_{11}ON_2Br$, bildet aus Lg., bezw. noch besser 4 Tln. Lg. + 1 Tl. Bzl. weiße Blättchen, F. 128—130°, ll. in organischen Solvenzien, die sich an der Luft schnell gelb färben. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 590—95. 18/7. 1906. [20/12. 1905.] Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Maurice Delacre, *Über den tertiären Pinakolinalkohol*. Vf. hat den aus $(CH_3)_2CHMgBr$ und $CO(CH_3)_2$ (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 7; C. **1906**. I. 1234) dargestellten Alkohol weiter untersucht und für ihn einen nur um 1° niedrigeren Kp., als für den aus Pinakolin erhaltenen Alkohol gefunden, nämlich 118,8—119,6°. Das synthetische Prod. ist aber sichtlich flüssiger als der andere Alkohol u. erstarrt

noch nicht bei —15°, während das andere Präparat bei +3,6° fest wurde. Die Unters. über die B. eines Acetats ist noch nicht beendet, scheint aber darauf hinzudeuten, daſs sich bei der Einw. von Acetylchlorid wenigstens intermediär das Acetat bildet. Bemerkenswert ist jedenfalls auch, daſs sich bei der Rk. stets HCl entwickelt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 281—87. 8/5.*) LEIMBACH.

A. Skrabal und **J. Preiss**, *Über den Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion. Die Kinetik der Permanganatameisensäurereaktion.* Die Vff. haben die Permanganatameisensäurereaktion zum Gegenstand einer Unters. gemacht und gefunden, daſs die Stoffe vom Typus der Ameisensäure gegenüber Permanganat sich analog den Reduktionsmitteln vom Typus der Oxalsäure verhalten (vgl. Z. f. anorg. Ch. **42**. 1; C. **1904**. II. 1601). Während des Verlaufes der $KMnO_4$-Reduktion können ja nach den Bedingungen sämtliche Oxydationsstufen des Mn gebildet werden. Aus den zunehmenden Werten der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich in Analogie mit der Oxalsäurereduktion eine Inkubationsperiode. Diese läſst sich auch bei der Mangansuperoxydameisensäurerk. beobachten. Mit dem zunächst entstehenden Mn^{II}-Salz wird die Rk. mit MnO_2 möglich. Bei diesem Vorgang ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Ameisensäure am gröſsten, und der Koeffizient erreicht sein Maximum. Die die Ameisensäure am raschesten oxydierende Oxydstufe des Mn kann nur die des dreiwertigen Mn sein, und zwar ist es Manganisalz in statu nascendi. Die Oxydation der Ameisensäure ist eine induzierte Rk., da sie am lebhaftesten verläuft, wenn gleichzeitig auch Mn^{II}-Salz auf das Oxydationsmittel wirkt. Mit zunehmender Konzentration an Ameisensäure und Acidität wachsen die Induktionsfaktoren. Erst sehr hohe Ameisensäurekonzentration bewirkt Abnahme, was dafür spricht, daſs die Ameisensäure nur in geringem Grade zur B. von Mn^{III}-Komplexen fähig ist. Die komplexbildende Wrkg. der H_2SO_4 u. H_3PO_4 zeigt sich schon bei sehr geringer Konzentration. Die Einw. von Permanganat auf Ameisensäure muſs folgendermaſsen formuliert werden:

1. $Mn^{VII} + CH_2O_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$ Inkubationsperiode,
2. $Mn^{VII} + Mn^{II} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$
3. $Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CH_2O_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$ } Induktionsperiode,
4. $Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{III}$
5. $CH_2O_2 + Mn^{III} \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$ Endperiode.

Qualitativ verläuft 2—4. nach derselben Gesetzmäſsigkeit wie die Oxalsäurerk. Diese kann so ausgedrückt werden: Der Induktionsfaktor oder der Betrag der Induktion ist im Falle der „Autoinduktion“ am gröſsten. (Autoinduktion wird dadurch möglich, daſs während einer vorhergehenden Keimungsperiode der Induktor gebildet wird.)

Bei den Verss. über das Verhalten der Manganisalze gegen Ameisensäure zeigte sich, daſs der Zerfall des Mn^{III}-Formiats in Mn^{II}-Salz und CO_2 eine Rk. erster Ordnung darstellt. Die Rk. $KMnO_4$, $NaCHO_2$, $MnSO_4$, H_2SO_4 ist nicht immer erster Ordnung, sie wird es erst dann, wenn die Konzentration an $MnSO_4$ sehr groſs geworden ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient 0,00065 dürfte ziemlich genau der Rk.:

$$Mn_2(SO_4)_3 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4''$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$$

bei molaren Konzentrationen an H_2SO_4 zu $^{1000}/_{220}$ und Ameisensäure $^{60}/_{220}$, Temperatur = 40°, entsprechen.

Die Reduktion der Ameisensäure in Ggw. von H_2SO_4 geschieht in der Induktionsperiode um so früher, je schneller die Manganiionen beseitigt werden. Mit

wachsender Acidität verschwindet das Permanganat immer weniger rasch. Bei steigender H_2SO_4 (1500 : 320 l W.) tritt zu folgender komplexbildenden Wirkung der S. die Induktionsperiode rascher ein. Bei noch höherer Konzentration an H_2SO_4 treten zufolge der B. von Mn-Superoxydsulfat zwei Maxima der Koeffizienten auf, vgl. die Formulierungen dazu im Original. Die Rkk. der Induktionsperiode setzen dann ein, wenn die während der Inkubationsperiode entstehenden $Mn^{\cdot\cdot}$ eine bestimmte Konzentration erreicht haben, die um so geringer sein kann, je rascher die in der Induktionsperiode entstehenden $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ wieder weggeschafft werden. Die induzierende Rk. $Mn^{II} + Mn^{VII}$ verläuft in alkal. oder schwach saurer Lsg. auch bei geringer Mn^{II}-Salzkonzentration außerordentlich rasch. In Ggw. von HF, resp. in neutraler Lsg. gelten folgende Gleichungen:

$$Mn^{VII} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$$
$$(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2)$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3F' \longrightarrow MnF_3$$
$$MnF_3 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3F'$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$$

$$Mn^{VII} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CO_2$$
$$(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2)$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{II} + Mn^{IV}$$
$$Mn^{VII} + Mn^{II} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{II} + Mn^{IV}$$

Die Ameisensäure wirkt im Gegensatz zur Oxalsäure auch in alkal. Lsg. reduzierend auf Permanganat. Sonst verhalten sich beide SS. gegenüber den verschiedenen Oxydationsstufen des Mn ganz analog. Die Geschwindigkeit der Keimungsrk. der Permanganatoxalsäure ist aber in alkal. Lsg. sehr klein und nimmt mit Steigerung der Acidität zu, die der Permanganatameisensäurerk. ist in alkal. Lsg. am größten, nimmt mit wachsender Acidität ab, erreicht dabei ein Minimum und nimmt dann wieder zu. Die Geschwindigkeit der Manganisalzoxalsäurerk. ist erheblich größer als die entsprechende mit Ameisensäure.

Das für die Reduktion von Permanganat durch Oxalsäure aufgestellte Reaktionsschema besitzt allgemeine Gültigkeit. Auch die freiwillige unter O_2-Entw. stattfindende Zers. des Permanganats verläuft unter Keimungserscheinungen u. hat auch in neutraler Lsg. statt (Unbeständigkeit des Titers). Das Reduktionsprod. ist Induktor. Der Mechanismus der Permanganatreduktion ist in allen Fällen vom Reduktionsmittel unabhängig, nicht aber die Geschwindigkeit. Bei der Oxalsäurerk. ist die Primärreduktion des Oxydationsmittels, für die Ameisensäurerk. ihre Primäroxydation geschwindigkeitsbestimmend. Die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation ist der ersten Potenz der Ameisensäurekonzentration proportional. Es ist aus mehreren Gründen wahrscheinlich, daß bei der Oxydation der Ameisensäure die Oxydationsstufe der Oxalsäure C_2O_3 primär entsteht. Die Oxydation der Ameisensäure durch dreiwertiges Mn ist die einzige Rk., die ohne Anfangsbeschleunigung vor sich geht. Die höheren Oxydationsstufen des Mn bilden zunächst $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, das rascher als die übrige Ameisensäure oxydiert. (Monatshefte f. Chemie **27**. 503—42. 21/7. [5/4.] Wien. Lab. f. anal. Chem. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 327—43. 4/7. — C. **1906**. I. 1870.) v. ZAWIDZKI.

S. Fokin, *Die Rolle der Metallhydrüre bei Reduktionsprozessen und neue Daten zur Klärung der Frage nach der Zusammensetzung mancher Fette und Trane.* Vorläufige Mitteilung. C. MARIE (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1331; C. **1903**. II. 107) u. J. PETERSEN (Z. f. Elektroch. **11**. 549; C. **1905**. II. 304. 885), die zuerst die elektrolytische Reduktion ungesättigter SS. studiert hatten, sind zu dem Schlusse gekommen, daß die Natur der angewandten Kathoden auf den Gang und die Ge-

schwindigkeit dieser Prozesse keinen wesentlichen Einfluſs hat. Im Gegensatz hierzu kommt Vf. auf Grund zahlreicher Verss., die er mit Ölsäure u. auch anderen ungesättigten SS. angestellt hat, zu der Überzeugung, daſs die elektrolytische Reduktion dieser Verbb. nur unter Anwendung von Kathoden aus Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Ni, Co u. Cu vor sich geht, wobei die Menge und der physikalische Zustand dieser Metalle einen wesentlichen Einfluſs auf den Gang des Reduktionsprozesses ausüben. Bekanntlich kommt den genannten Metallen die Fähigkeit zu, mit Wasserstoff unbeständige Hydrüre zu bilden, denselben zu okkludieren. Sie sind es auch, die bei den von SABATIER u. SENDERENS studierten Reduktionsprozessen als Wasserstoffüberträger fungiert hatten. Hieraus schlieſst Vf., daſs alle Reduktionsprozesse, die in Ggw. obiger Metalle stattfinden, nämlich: 1. die elektrolytischen, 2. die von SABATIER und SENDERENS im gasförmigem Zustande durch reduzierte Metalloxyde erzielten, — schlieſslich 3. die durch galvanische Paare u. 4. durch Metallhydrüre in Lsgg. veranlaſsten, — auf dieselbe Ursache, eine besondere Aktivität des okkludierten Wasserstoffs, zurückzuführen sind. Diese Aktivität mag vielleicht dadurch bedingt sein, daſs, wie VAN'T HOFF annimmt, die Molekeln des aus Metallhydrüren entwickelten Wasserstoffs nur aus einem einzigen Atom bestehen. Jedenfalls erweisen sich diejenigen Metalle am tätigsten, die den Wasserstoff am reichlichsten okkludieren. So erfolgen die Reduktionsprozesse am leichtesten in Ggw. von Pd, dann der Reihe nach in Ggw. von Pt, Ni, Co u. Cu. Mit Pd geht die Rk. bereits bei 80—90°, mit Ni erst bei ca. 200°. Trotzdem kommt dem Ni die gröſste technische Bedeutung zu, da es am billigsten und zugänglichsten ist.

Die besten Erfolge werden bei elektrolytischen Reduktionen erzielt. Ihnen folgen dann die Reduktionen im gasförmigen Zustande, Reduktionen mittels galvanischer Paare, und zuletzt diejenigen durch Metallhydrüre. Obwohl durch Temperaturerhöhung die Reduktion in allen Fällen beschleunigt wird, so muſs dennoch das Überschreiten eines gewissen Maximums vermieden werden, da mit weiterer Temperaturerhöhung auch das Okklusionsvermögen der Metalle für Wasserstoff rasch abnimmt. Bei der Elektrolyse ist die Kathode stets mit Wasserstoff übersättigt, und deshalb können auch die verschiedenen Reduktionsprozesse bei relativ niedrigen Temperaturen stattfinden. Die Menge des vorhandenen Metallhydrürs bestimmt dabei sowohl die Geschwindigkeit des Prozesses selbst wie auch den Utilisationsgrad der elektrischen Energie.

Vf. hatte das elektrolytische Verf. mit Erfolg zur Reduktion folgender Verbb. angewandt: der SS. aus dem Lein-, Holz-, Ricinusöl u. aus dem Dorschlebertran; der Fumar-, Zimt-, Croton- u. Angelikasäure; des Allylalkohols, Nitrobenzols und Tetrachlorkohlenstoffs. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Verss. sind folgende: Im Leinöl kommt neben der Linolensäure noch eine isomere *Linolsäure* vor, die kein kristallinisches Tetrabromderivat liefert. Die *Oleomargarinsäure* aus Holzöl enthält nicht 17, sondern 18 Kohlenstoffatome, scheint somit der Linolsäure isomer zu sein. Die *Oxystearinsäure* aus Ricinusöl ist identisch mit der von KOJANSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 149; C. **1901**. I. 18) beschriebenen. Im Dorschlebertran sind Fettsäuren mit 18—21 Kohlenstoffatomen enthalten. CCl_4 wird zu $CHCl_3$ und teilweise auch zu CH_2Cl_2 u. CH_3Cl reduziert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 419 bis 446. 4/7.) V. ZAWIDZKI.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Acetylenamide und -nitrile.* (Bull. Soc. Chim. Paris **35**. 520—26. 5—20/6. — C. **1906**. I. 651.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Kondensation der Acetylennitrile mit den Alkoholen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten, β-oxyalkylierten Akrylnitrile.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1906**. I. 912.)

Nachzutragen ist folgendes. *β-Amyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OCH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,9124. — *β-Amyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,8938. — *β-Hexyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OCH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,9082. — *β-Hexyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,8886. *β-Phenyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OCH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 1,082. — *β-Phenyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 1,049. — *β-Phenyl-β-propoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_3H_7):CH\cdot CN$, D^{18}_0. 1,030. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 526—31. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. **I. Lazennec**, *Kondensation der Acetylennitrile mit den Phenolen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten β-Oxyphenylakrylsäurenitrile.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1906**. I. 1095.) Nachzutragen ist folgendes. *β-Amyl-β-phenoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN$, D^{20}_0. 0,9841. — *β-Hexyl-β-o-kresoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,9707. — *β-Phenyl-β-phenoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN$, weifse Blättchen aus Holzgeist, F. 85—86°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf., weniger in A. u. Holzgeist, wl. in k., zl. in h. Lg. — *β-Phenyl-β-o-kresoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CN$, weifse Prismen, F. 104—105°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., weniger in Ä., A. und Holzgeist, wl. in k., zl. in h. Lg. — *β-Phenyl-β-thymoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_{10}H_{13}):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 1,054. — *β-Phenyl-β-guajakoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot OCH_3):CH\cdot CN$, etwas grau gefärbte Blättchen aus Holzgeist, F. 90—91°, ll. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf., weniger in A. und Holzgeist, swl. in Lg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 531—35. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. **I. Lazennec**, *Kondensation der Acetylenamide mit den Phenolen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten β-Oxyakrylsäureamide.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **1906**. I. 1551.) Nachzutragen ist folgendes. *β-Amyl-β-o-kresoxyakrylsäureamid*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CONH_2$, braunes Öl, unl. in W. u. PAe., ll. in Holzgeist, Ä., Bzl., Aceton. — *β-Hexyl-β-phenoxyakrylsäureamid*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CONH_2$, braunes Öl, unl. in W. u. PAe., ll. in A., Ä., Bzl., Holzgeist u. Aceton. — *β-Phenyl-β-phenoxyakrylsäureamid*, mkr. Stäbchen oder Prismen aus Holzgeist, F. 195—197°, sl. in k., ll. in h. A., Holzgeist, Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., swl. in sd. Ä., unl. in Lg. — *β-Phenyl-β-o-kresoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CONH_2$, gelblichweifse Prismen aus Holzgeist, F. 168°, sl. in k., ll. in h. A., Holzgeist, Aceton und Chlf., wl. in Bzl., swl. in sd. Ä. — *β-Phenyl-β-guajakoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot OCH_3):CH\cdot CONH_2$, mkr. Prismen aus Holzgeist, F. 158°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 536—39. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

George Gerald Henderson, *Die Ammoniumsalze der Molybdänmilchsäure und Wolframmilchsäure.* Die früher (J. Chem. Soc. London **83**. 259; C. **1903**. I. 564. 869) mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluſs von Molybdän- und Wolframsäureanhydrid auf die spezifische Drehung von Alkali-l-laktatlsgg. führten zur Annahme von Verbb. vom Typus $RO_3(C_3H_4O_3M)_2$. Die Isolierung solcher Metallsalze in kristallinischem Zustande bot groſse Schwierigkeiten, dagegen gelang die Gewinnung der entsprechenden Ammoniumsalze. Molybdänsäureanhydrid löst sich leicht in h. Ammoniumlaktatlsg., und beim Eindampfen der Lsg. kristallisiert das Salz. — *Molybdänmilchsaures Ammonium*, $MoO_3(C_3H_4O_3NH_4)_2$. Kleine, farblose Kristalle, ll. in W., unl. in A. Zers. sich beim Erhitzen auf 100°, sowie beim Erwärmen mit Alkalien und SS. $AgNO_3$ gibt einen gelben, am Licht sofort schwarz werdenden Nd. — *Wolframmilchsaures Ammonium*, $WO_3(C_3H_4O_3NH_4)_2$, entsteht analog. Farblose, mit voriger Verb. anscheinend isomorphe Kristalle. Zers. sich bei

ca. 120°, ll. in W. (Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) (Proceedings Chem. Soc. **22**. 148—50. 30/5.) POSNER.

Harold Rogerson und **Jocelyn Field Thorpe**, *Glutakonsäure und Akonitsäure.* Die Vff. widerlegen die Einwände RUHEMANNs (S. 421) gegen ihre Arbeiten. (J. Chem. Soc. London **87**. 1669; **89**. 631; C. **1906**. I. 183; II. 20.) (Proceedings Chem. Soc. **22**. 146—47. 30/5.) POSNER.

Fr. Fichter und **Julius Schwab**, *Über β-Methylglutakonsäuren.* Für die von FEIST (LIEBIGs Ann. **345**. 60; C. **1906**. I. 1329) kürzlich beschriebenen *β-Methylglutakonsäuren* haben die Vff. eine brauchbare Darst. gefunden. Die beiden stereoisomeren β-Chlorcrotonsäureester und β-Chlorisocrotonsäureester geben mit Na-Malonester denselben *β-Methylcarboxylglutakonsäureester*, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; Kp_{12}. 163—165°. — Bei 4-stünd. Kochen des Esters mit einer wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ entsteht ein Gemisch der beiden *β-Methylglutakonsäuren*, $C_6H_8O_4$. Die beiden SS. lassen sich durch Lösen der trans-Säure in Bzl. trennen. Die trans-Säure schm. nach dem Umkristallisieren aus Bzl. bei 116°, die cis-Säure nach dem Umkristallisieren aus Ä.-PAe. bei 152°. — Abweichend von den FEISTschen Angaben erhielten die Vff. ein kristallinisches Ba-Salz der trans-β-Methylglutarsäure von der Zus. $C_6H_8O_4Ba + 5H_2O$. — Die Dissociationskonstanten haben die Vff. für die trans-Säure *K.* (Mittel) = 0,0139 und für die cis-Säure *K.* (Mittel) = 0,0129 bestimmt. In der Größenordnung schließen sich diese Konstanten gut an die der Glutakonsäure (*K.* = 0,0183) an. — Nach FEIST ist die trans-β-Methylglutakonsäure die stabile Form, die cis-β-Methylglutakonsäure die labile, da letztere beim Kochen mit NaOH anscheinend quantitativ in erstere übergeht. Nun geben 10 g der trans-S. bei 20-stdg. Kochen mit 20 Äquivalenten NaOH in 20%ig. Lsg. neben 7,5 g unveränderter trans-S. auch 2,21 g der cis-Säure; nach der Annahme der Vff. wird bei hinreichend langem Kochen der einen oder der anderen S. mit Alkalien ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem die trans-Säure vorherrscht. — Gibt man zu einer mit Chlf. versetzten Eg.-Lsg. von trans-β-Methylglutakonsäure eine Chlf.-Lsg. von 2 Atomen Brom und setzt die Lsg. dem direkten Sonnenlicht aus, so erhält man die *β-Methyl-α,β-dibromglutarsäure*, $C_6H_8O_4Br_2$; Kristalle aus Chlf.-PAe., F. 145°. — *β-Methylglutakonamil*, $C_{12}H_{11}O_2N$, durch Erhitzen der Säure mit Anilin dargestellt. Kristalle aus Bzl., F. 166°; Kp_{14}. 186°. — *β-Methylglutakon-p-tolil*, $C_{13}H_{13}O_2N$. Nadeln aus Bzl., F. 164°; Kp_{15}. 236—240°. (LIEBIGs Ann. **348**. 251—56. 27/7. [14/4.] Basel. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Fr. Fichter und **Hermann Müller**, *Affinitätsmessungen an einbasischen ungesättigten Fettsäuren.* Für α,β-ungesättigte SS. haben FICHTER und PFISTER (LIEBIGs Ann. **334**. 201; C. **1904**. II. 883) durch Messungen des Leitvermögens festgestellt, daß diese SS. im allgemeinen eine niedrigere Dissociationskonstante, als die β,γ-ungesättigten SS. zeigen. Affinitätsmessungen mit Hilfe der Methoden der Rohrzuckerinversion (OSTWALD, J. f. pr. Chem. [2] **29**. 385; [2] **31**. 307) und der Methylacetatkatalyse (OSTWALD, J. f. pr. Chem. [2] **28**. 448) bestätigen diese Ausnahmestellung der α,β-ungesättigten Säuren. Kolumne I. der Tabelle enthält die Werte der durch Inversion des Rohrzuckers ermittelten und nach der Gleichung: $\frac{\log. b - \log.(b-x)}{t} = ca$ gefundenen Konstanten, mal 10^4; Kolumne II. diejenigen der durch Katalyse des Methylacetats ermittelten und nach der Gleichung:

$$\log. \frac{b}{b-x} \cdot \frac{ca + \gamma x}{ca} = (ca + \gamma b)t$$

bestimmten Konstanten *ca*, multipliziert mit 10^4.

	I.	II.
Buttersäure	0,0569	0,0206
Crotonsäure	0,0723	0,0320
Vinylessigsäure	0,0941	0,0540
n-Valeriansäure	0,0545	0,0164
α,β-Pentensäure	0,0691	0,0170
β,γ-Pentensäure	0,1738	0,0668
α-Methyl-α,β-pentensäure	0,0284	0,0235
α-Methyl-β,γ-pentensäure	0,0754	0,0325

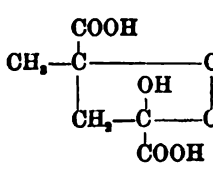
Zu den von FICHTER und PFISTER ermittelten Zahlen kommen noch folgende *Dissociationskonstanten* hinzu:

β-Methyl-α,β-pentensäure	0,00073
β-Methyl-β,γ-pentensäure	0,00288
α-Äthyl-α,β-pentensäure	0,00205
α-Äthyl-β,γ-pentensäure	0,00339

Die von THIELE (LIEBIGs Ann. **306**. 103) beobachtete nur geringe Differenz in den Verbrennungswärmen solcher α,β- u. β,γ-ungesättigten Säurepaare bestätigt sich an den α-Methylpentsäuren: α-Methyl-α,β-pentensäure (fl.) 795,7 Kal. (molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volumen) u. α-Methyl-β,γ-pentensäure 797,9 Kal. (LIEBIGs Ann. **348**. 256—59. 27/7. [14/4.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. W. K. de Jong, *Die Umformungen der Salze der Brenztraubensäure.* Es bestätigt sich die schon früher für das parabrenztraubensaure Ba angegebene Formel $(C_3H_3O_3Ba + 4H_2O)_2$. Über H_2SO_4 gehen $3H_2O$ aus dem Teilmolekül verloren, u. es bleibt $C_3H_3O_3Ba + H_2O$.

Fügt man zu einer durch Neutralisation von 50 g Brenztraubensäure in 500 ccm W. mit $BaCO_3$ erhaltene Lsg. von brenztraubensaurem Ba 50 g KCN in wenig W., so färbt sich die Lsg. etwas braun, erwärmt sich um einige Grad u. scheidet einen weifsen, amorphen Nd. ab, der sich nach einigen Tagen in kugelförmig gruppierte Nädelchen umzuwandeln beginnt. Diese werden in HCl gelöst, mit Äther wieder extrahiert und aus sd. W. umkristallisiert. Über H_2SO_4 getrocknet, werden sie bei ca. 100° feucht und zersetzen sich bei 180°. Die Analyse stimmt auf $C_7H_8O_7$ mit $^1/_2H_2O$, das bei 98° entweicht. Bei 98° getrocknet, schmilzt der Körper bei 195°. Es ist wahrscheinlich das *α,γ-Lakton der α,γ-Dioxybutan-α,α,γ-tricarbonsäure* (Konstitution nebenstehend) und hat sich über das parabrenztraubensaure Ba gebildet, aus dem es bei der Einw. von KCN auch direkt entsteht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 229—32. [Febr.] Buitenzorg.) LEIMBACH.



Aldo Mieli, *Bemerkungen zur chemischen Kinetik I. Über die Verseifung des Äthylcitrats.* Der in W. unl. Ester wird, in A. gel., durch Zusatz von W. nicht verseift, wohl aber von Natronlauge in verd. A. Vf. arbeitet bei 0°. Die Rk. schreitet so rasch fort, dafs die Dauer der Titration schon erheblich ins Gewicht fällt. Mit den üblichen Formeln für mono-, bi-, tri- oder quadrimolekularer Rkk. erhält man keine Konstanten. Berechnet man die Ordnung der Rk., so nähert sie sich scheinbar am meisten der Eins. Man sollte eine polygrade Rk. erwarten, da die Verseifung des Äthylsuccinats eine Rk. zweiter Ordnung ist. Vf. stellt die Formeln für drei aufeinander folgende Rkk. zweiter Ordnung auf. Bezüglich der

Integration der sehr zahlreichen Gleichungen muſs auf das Original verwiesen werden. Da zu viele Rkk. nebeneinander verlaufen können, ist eine Entscheidung über den Grad der Rk. aus den Versuchsdaten unmöglich. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 490—97. 18/7. 1906. [20/11. 1905.].) W. A. Roth-Greifswald.

M. Barber, *Über Phosphorwolframate einiger Aminosäuren.* Vf. prüfte das Verhalten von reinen Monoaminosäuren gegen Phosphorwolframsäure u. suchte Zus. und Löslichkeit ihrer Doppelverbb. festzustellen. Er versetzte eine gesättigte wss. Lsg. der betreffenden S. mit einer 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg. oder löste die organische Substanz in der erwärmten Phosphorwolframsäurelsg. derart, daſs sich organische Substanz u. Phosphorwolframsäure im Verhältnis 1 : 10 befanden (unter diesen Bedingungen waren Kristallisationen zu erzielen). Auch stellte er Verss. in 5%ig. schwefelsaurer Lsg. an. Es ergaben nur Glykokoll, Asparagin, Asparaginsäure und Alanin wohldefinierte Verbb., bei Glutaminsäure, Tyrosin u. Leucin (vgl. auch Schulze, Winterstein, Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 574; C. **1901**. II. 1263) waren solche nicht isolierbar. Die Verbb. von Asparagin mit konstanter Zus. wurden durch W. bei höherer Temperatur zers. u. im Tageslicht zu bläulich gefärbten Verbb. reduziert (Reduktion der freien Wolframsäure); die anderen Phosphorwolframate sind nicht in dem Grade lichtempfindlich. — Die Homologen Glykokoll u. Alanin liefern analog zusammengesetzte Wolframate, $R_3H_8PO_4 \cdot 12WO_3$, die Aminoderivate der Dicarbonsäuren aber solche, in denen das Verhältnis von P_2O_5 zu WO_3 ein anderes ist (1 : 11). Die längere Kohlenstoffkette scheint der B. dieser Verbb. hinderlich zu sein. — Die Phosphorwolframate sind mehr oder minder wasser-, alkohol- u. ätherlöslich, W. scheint schon Spaltung unter B. neuer Verbb. hervorzurufen, die Kristallisationen wurden daher scharf abgesaugt, mit etwas eisgekühltem W. rasch nachgewaschen, abgepreſst u. getrocknet. — Die bekannten Methoden zur Trennung der Phosphor- u. Wolframsäure erwiesen sich für diesen Zweck als unbrauchbar, die zuverlässigsten Resultate gab eine abgeänderte Form der Sprengerschen Methode. — Der Wassergehalt der dargestellten Phosphorwolframate schwankt — wie der der anorganischen — innerhalb weiter Grenzen.

Experimenteller Teil. *Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure.* Man fügt zu der in h. W. gelösten Substanz möglichst wenig einer konz. h. Gerbsäurelsg. (auf 1 g Substanz ca. 6—8 ccm einer 50%ig. Gerbsäurelsg.), übersättigt mit NH_3, hält längere Zeit warm und säuert, sobald die anfangs hellbraune Fl. dunkel u. trüb wird, mit konz. HCl an. Die gesamte Wolframsäure fällt dabei als anfänglich grüner, später brauner, feinkörniger Nd. aus, den man eine Zeitlang kocht, absitzen läſst, nach mindestens 6 Stdn. filtriert u. mit HCl-haltigem W. nachwäscht. Das Filtrat dampft man auf die Hälfte ein, filtriert neuerdings ausgeschiedenes Wolfram ab, trocknet, glüht die vereinigten Ndd. im Porzellantiegel bis zur Gelbfärbung, die beim Abkühlen in Blattgrün übergeht, und wägt als WO_3. — Das Filtrat dampft man behufs Zerstörung der organischen Substanz nach vorsichtigem Zusatz von konz. HNO_3 wenigstens zweimal bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit verd. HNO_3 auf, versetzt mit überschüssigem Ammoniummolybdat, löst den nach längerem Stehen abfiltrierten Nd. in NH_3 u. fällt mit Magnesiamischung. Organische Säuren, z. B. Oxydationsprodd. des Tannins u. Aminosäuren, hindern die Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat nicht.

Glykokollphosphorwolframat, $(C_2H_5O_2N)_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ (+ 5—6 Mol. H_2O); aus 1 Teil Glykokoll und 20 Tln. 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg.; wetzsteinförmige Kristalle oder derbe Prismen und Drusen; 100 Tle. W. lösen 4,5 Tle., 100 Tle. W. von 25° 5 Tle., 100 Tle. absol. A. lösen 14,4 Tle., 100 Tle. 80%ig. A. lösen 21,3 Tle., zers. sich beim Kochen mit A. in die Bestandteile. — *Alaninphosphorwolframat*,

$(C_3H_7O_2N)_2H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ (+ 4—5 Mol. H_2O); derbe, zugespitzte Nadeln, beständig gegen W. u. A., 100 Tle. W. lösen 15,7 Tle., 100 Tle. absol. A. 19,4 Tle., 100 Tle. 80%ig. A. 27,6 Tle. — *Asparaginphosphorwolframat*, $(C_4H_8O_3N_2)_3 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 22WO_3$ (+ 10 Mol. H_2O); aus 1 Tl. Asparagin u. 20 Tln. einer 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg. oder beim Eintragen einer kons. Lsg. von Asparagin in 5%ig. H_2SO_4 in eine 50%ige Phosphorwolframsäurelsg. u. Eindampfen. 100 Tle. W. lösen 6,8 Tle., 100 Tle. W. von 25° 8,386 Tle., 100 Tle. absol. A. 150 Tle., 100 Tle. 80%iger A. 400 Tle. — *Asparaginsäurephosphorwolframat*, $(C_4H_7O_4N)_4 \cdot 2H_3PO_4$, 20 oder 21 oder $22WO_3$ + 24 Mol. H_2O; mkr. abgestumpfte Oktaeder; 100 Tle. W. lösen 3 Tle., 100 Tle. A. 240 Tle., 100 Tle. 80%ig. A. 400 Tle. — Ausführlicheres, sowie über die Verss. zur Darst. der Phosphorwolframate von Glutaminsäure, Tyrosin u. Leucin siehe das Original. (Monatshefte f. Chemie **27**. 379—402. 24/6. [5/4.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

E. Friedmann u. Julius Baer, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Beziehungen der schwefelhaltigen Eiweifsabkömmlinge. 4. Mitteilung. Überführung von Eiweifscystin in α-Thiomilchsäure.* Um die Frage nach der Herkunft der α-Thiomilchsäure unter den Zersetzungsprodd. des Cysteïns — deren Vorhandensein MÖRNER zu der Annahme von β-Amino-α-thiomilchsäure, neben der α-Amino-β-thiomilchsäure im Cystin veranlafste (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 349. 365; C. **1904**. II. 979) — zu lösen, haben Vff. reines Eiweifscystin aus Menschenhaaren dargestellt. Zunächst wurde mittels der spezifischen Drehung der Nachweis geführt, dafs das Präparat rein war. 0,2126 g Cystin wurden in 20 ccm HCl (D. 1,050 bei 25½°) gel., Drehung bei 10,5° = −4,77° $\alpha_D^{16,5}$ = −224,4. Der Konstitutionsbeweis für das benutzte Cystinpräparat wurde durch Überführung in die Cysteïnsäure (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 25; C. **1902**. II. 1360) eine α-Amino-β-sulfopropionsäure, erbracht. Nach MÖRNER behandelt, gab nun dieses einheitliche Präparat α-Thiomilchsäure. 6,5 g Cysteïnchlorhydrat wurden in 400 ccm W. gel., die Lsg. im Autoklaven 1½ Stunden auf 145° erwärmt. Die Fl. wurde mit Zinn und HCl nach Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlsg. auf dem Wasserbade 4 Stdn. reduziert, nach Entfernung des Zinns mit H_2S ausgeäthert und der Ätherrückstand in W. gel. Die wss. Lösung gab intensive α-Thiomilchsäurerkk. — Die α-Thiomilchsäure wurde als Benzyl-α-thiomilchsäure (F. 76½°) isoliert. Ausbeute 4,6% der Theorie. — Die B. von α-Thiomilchsäure aus dem Disulfid der α-Amino-β-thiolaktylsäure wäre bei intermediärer B. von Brenztraubensäure leicht verständlich (vgl. auch GABRIEL Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 631; C. **1905**. I. 805). Weitere Unterss. müssen jedoch den Verlauf der Rk. aufklären. — Der Nachweis, dafs auch die α-Thiomilchsäure sich aus Eiweifscystin ableitet, macht die Annahme eines dem Eiweifscystin strukturisomeren Cystins als Muttersubstanz der α-Thiomilchsäure überflüssig. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 326—31. Juli. Strafsburg. Physiol. chem. Inst.) RONA.

Carl Neuberg, *Synthese von Oxy- und Diaminosäuren. III. Mitteilung. Über α-α-Diaminoazelainsäure, α-β-Diaminobuttersäure und α-Oxy-β-aminobuttersäure.* (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 147; C. **1905**. I. 1089 u. Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 92; C. **1905**. II. 462.) Vf. beschreibt die Synthese einer neuen Diaminodicarbonsäure, der *α-α-Diaminoazelainsäure*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH\end{matrix}$, einer neuen Diaminomonocarbonsäure, der *α-β-Diaminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, und einer neuen Oxyaminosäure, der *α-Oxy-β-aminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$. — Die Bromierung der n. Azelainsäure bei Ggw. von Phosphor führt zu der *α-α-Dibromazelainsäure*, die mit kons. wss. NH_3 und kohlensaurem Ammonium bei 125° die *α-α-Diaminoazelainsäure* liefert. Leichter l. als die Di-

aminokork- und Diaminosebasinsäure. L. in h. W., ll. in Alkalien oder Mineralsäuren, in NH_3, bildet swl. Salze mit Cu, Ag, Hg und Pb. — Gibt weder mit Pikrinsäure, noch mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure oder Goldchlorid in W. wl. Verbb. Unvollständig fällbar durch Phosphorwolframsäure in saurer Lsg. — Mit 2 Molekülen Phenylisocyanat vereinigt sie sich zu einer kristallinischen Phenylhydantoinsäure; mit A. u. HCl veresterbar. Liefert beim Überhitzen fichtenspanrötende Dämpfe, schmeckt fade. — Das Ausgangsprod. der *α-β-Diaminobuttersäure* bildete die *α-β*-Dibrombuttersäure (gewonnen durch Addition von 2 Atomen Br an Crotonsäure); sie gibt mit NH_3 Bromammonium u. *α-β*-Diaminobuttersäure. Nach Entfernung des Halogens mittels Ag_2O u. Verdampfen des NH_3 hinterbleibt ein gelbgefärbter Sirup, der zum größten Teil aus der Diaminosäure besteht. — In einer über P_2O_5 aufgehobenen Probe entstand nach längerem Stehen reichliche Kristallabscheidung von *Oxyaminobuttersäure*, $C_4H_9O_3N$. Bildet ein kristallisierendes *α*-Naphtylisocyanderivat, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NHC_{10}H_7) \cdot CHOH \cdot COOH$. — Die B. einer Oxyaminosäure erfolgt vielleicht so, daß die zwei Bromatome der *α-β*-Dibrombuttersäure mit einem Mol. NH_3 unter B. einer Imidobuttersäure reagieren, die dann unter Wasseraufnahme die *α*-Amino-*β*-oxy- oder die *β*-Amino-*α*-oxybuttersäure liefern kann. — Beweis für die B. einer *α*-Oxy-*β*-aminobuttersäure lieferte die Analyse des Cu-Salzes vom Typus $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CHO \cdot COO \diagdown\!\diagup Cu$. Von Derivaten der *α-β*-Diaminobuttersäure wurde das Pikrat und das n. Hg-Salz rein erhalten, außerdem die Phenylhydantoinsäure. Die *α-β*-Diaminobuttersäure zeigt die gewöhnlichen Eigenschaften der Diaminosäuren; ist sehr zersetzlich.

Experimenteller Teil (mit **Max Federer**). *Diaminoazelainsäure*, $C_9H_{18}N_2O_4$. Zur Darst. der *α-α-Dibromazelainsäure* wurden 30 g Azelainsäure nach inniger Mischung mit 6,5 g rotem Phosphor mit 235 g Br behandelt. Durch Eingießen in W. erwärmt sich die M., u. die *α-α*-Dibromazelainsäure scheidet sich als schwach gelbliches Öl aus. Kristallisiert nicht. — 30 g Dibromazelainsäure wurden mit der gleichen Quantität gepulverten Ammoniumcarbonats u. der 20-fachen Menge konz. NH_3 6 Stdn. lang im Autoklaven auf 120° erhitzt. Die resultierende, gelbgefärbte Fl., durch Abdampfen in flachen Schalen von NH_3 befreit und konzentriert, verwandelt sich nach 24 Stdn. in einen Kristallbrei. Wl. in k. W. Wurde in h. W. gel. und durch A. abgeschieden. Mikrokristallinisches Pulver von keinem ausgeprägten Geschmack. F. bei 330° noch nicht. Ausbeute 20% der Theorie, berechnet auf Azelainsäure. Ll. in Mineralsäuren u. Alkalien. *Kupfersalz*, $C_9H_{16}N_2O_4Cu$. 0,5 g Diaminoazelainsäure wurden mit 5 ccm n. NaOH versetzt, mit W. versetzt, erwärmt, filtriert, zum k. Filtrat $CuSO_4$ gegeben. Das Cu-Salz fällt als hellblauer Nd. aus. *Silbersalz*, $C_9H_{16}N_2O_4Ag_2$. Darst. wie oben. Weißes Pulver, unl. in W., ll. in NH_3 und HNO_3. — Lsg. des Na-Salzes gibt mit Quecksilberchlorid eine schwere, weiße Fällung, mit n. Bleiacetat dichten, weißen Nd., beide im Überschuß des Fällungsmittels unl. *Phenylisocyanatverb.*, $C_{23}H_{28}O_6N_4$. 1,1 g Diaminoazelainsäure in 10 ccm n. NaOH gel., mit 20 ccm W. verd. und mit 1,8 g Phenylcyanat behandelt. Mit HCl gefällt. — Weißes Pulver, aus verd. A. umkristallisiert, F. unscharf gegen 120°. *Diaminoazelainsäurediäthylesterchlorhydrat*, $C_{13}H_{28}O_4N_2Cl_2$. Darst. mit A. und HCl-Gas. — Der freie Ester entsteht als alkal. reagierendes Öl durch Zerlegung des Chlorhydrats in konz. wss. Lsg. mit festem KOH. — *α-β-Diaminobuttersäure.* 50 g (nach Kolbe, J. f. pr. Chem. [2] **25**. 396, aus Crotonsäure dargestellte) Dibrombuttersäure werden mit der gleichen Menge festen, gepulverten Ammoniumcarbonats und der 20-fachen Menge wss. NH_3 (25%) 6 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt. Die gelbgefärbte Fl. wird zum dicken Sirup konzentriert, in W. gel., mit Ag_2O zers., das NH_3 verdunstet, das gel. Ag mit H_2S gefällt, die Fl. zum dünnen, hellgelben, alkal. Sirup konz. Von den ausgeschiedenen

Kristallen der α-Oxy-β-aminobuttersäure wird abgesaugt, kons. Eine gelbe, dickfl., nach Leim riechende M., erstarrt nach Übergießen von A. oder Ä., sehr hygroskopisch. Ausbeute 24% der Theorie (auf die Dibromsäure berechnet). Die wss. Lsg., mit $CuCO_3$ gekocht, wird tiefblau; $HgCl_2$ gibt weißen, flockigen Nd., Phosphorwolframsäure in neutraler oder schwefelsaurer Lsg. starke, weiße, massige Fällung. Jodwismutjodkalium erzeugt einen Nd., Bleiacetat eine weiße Fällung, beide l. im Überschuß des Reagenzes. *Phenylisocyanatverb. der Diaminobuttersäure*, $C_{18}H_{20}N_4O_4$. 1 g rohe Diaminobuttersäure in 20 ccm W. gel., mit 8,5 ccm n. NaOH versetzt, 3 g Phenyl-i-cyanat hinzugefügt. Die Verb. wird mit HCl gefällt, aus verd. A. umkristallisiert. F. 238°. *Pikrat der Diaminobuttersäure*, $C_{10}H_{18}N_8O_9 + 2H_2O$. Eine Lsg. von 1,5 g Pikrinsäure in h. W. wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Diaminosäure versetzt und die Fl. durch Eindampfen kons. Nach dem Erkalten, auf Zusatz von A., fällt es als gelber, flockiger Nd. Zers. gegen 90°, hygroskopisch. *Quecksilbersalz*, $C_8H_{16}N_4O_4Hg$. In die wss. Lsg. der Diaminobuttersäure wird HgO eingetragen, erwärmt auf dem Wasserbade, die Fl. nach dem Filtrieren stark eingeengt und in das 10-fache Volumen absol. A. eintropfen gelassen. Das Hg-Salz fällt als weiße, amorphe M. Sll. in W. — *α-Oxy-β-aminobuttersäure*, $C_4H_9NO_3$. Aus verd. A. umkristallisiert, schöne, rhombische Tafeln. 10 ccm W. lösen bei Zimmertemperatur 0,5278 g Säure. *Kupfersalz*, $C_4H_7O_3NCu$. Darst. durch Kochen der wss. Lsg. mit Kupfercarbonat. Aus der kons. wss. Lsg. durch A. gefällt, himmelblaues Pulver, kein Kristallwasser. *α-Naphtyl-iso-cyanatverb.*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$. 0,5 g S. in 6 ccm NaOH und 20 ccm W. gel., mit 1,2 g α-Naphtyl-iso-cyanat behandelt. Die α-Naphtylhydantoinsäure fällt durch HCl fast quantitativ aus. Zers. oberhalb 170°. (Biochem. Ztschr. **1**. 282—98. 27/7. [12/6.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst.) RONA.

S. Gabriel, *Über die Einwirkung des Broms auf den α-Laktylharnstoff und verwandte Verbindungen. I.* Das Bromdihydrouracil (Brom-β-laktylharnstoff) (I.) (FISCHER, ROEDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3759; C. **1902**. I. 53) zerfällt nach GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 636; C. **1905**. I. 805) beim Erwärmen mit Pyridin, sowie beim Erhitzen für sich selbst in HBr und Uracil (II.), das sich von dem β-Laktylharnstoff (III.) um einen Mindergehalt von 2H unterscheidet. Weit

I. $\begin{matrix}CH_2\cdot CHBr\cdot CO\\ |\quad\quad\quad |\\ NH—CO—NH\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}CH:CH\cdot CO\\ |\quad\quad |\\ NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\ |\quad\quad\quad |\\ NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$

unbeständiger scheint nach ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **23**. 812; C. **1902**. II. 1416) der Brom-α-laktylharnstoff (V.) zu sein, der bereits beim Erwärmen mit W. unter HBr Abspaltung in das GRIMMAUXsche *Pyruvinureïd* (VI.) übergehen

IV. $\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot NH\\ |\quad\quad\quad >CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ V. $\begin{matrix}CH_2\cdot CBr\cdot NH\\ |\quad\quad\quad >CO\\ CO—NH\end{matrix}$ VI. $\begin{matrix}CH_2=C—NH\\ |\quad\quad\quad >CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$

soll, das also 2H weniger als der α-Laktylharnstoff (IV.) aufweist. — Nun gibt die *Malylureïdsäure*, welche a priori als α- (VIII.) oder β- (IX.) Laktylharnstoffverb. aufgefaßt werden kann, mit Br und Eg kein Bromderivat, sondern ein bromfreies, um H_2 ärmeres Prod.; dieses Resultat spricht gegen die Formel IX. — Ähnlich

VII. $\begin{matrix}CHBr:C—NH\\ |\quad\quad\quad >CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ VIII. $\begin{matrix}COOH\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\\ |\quad\quad\quad\quad\quad >CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ IX. $\begin{matrix}HO_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\\ |\quad\quad\quad\quad |\\ NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$

liegen die Verhältnisse bei der von dem Vf. eingehend untersuchten Bromierung des α-Laktylharnstoffs. — Entgegen der Angabe von ANDREASCH hat der Vf. bei

½-stünd. Erhitzen von α-Laktylharnstoff mit Brom und Eg. im Rohr auf 80—90° eine Kristallabscheidung (Bromlaktylharnstoff) nicht beobachtet. — Wurde das Reaktionsgemisch dann nach Öffnung des Rohres weitere 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so kristallisiert das Salz $C_6H_{10}N_4O_5 \cdot HBr$ aus, das mit W. die Verb. $C_6H_{10}N_4O_5$, aber kein Pyruvinureïd lieferte. — Bei Verwendung einer Menge Eg., die das Dreifache der in obiger Verb. angewandten betrug, wurden je nach der Aufarbeitung der beim Erhitzen im Rohr gewonnenen Lsg. verschiedene Prodd. erhalten. Bei sofortigem Einengen der Lsg. auf dem Wasserbade resultierte das *Brompyvureïd* (VII.), nach 1-stünd. Erwärmen der Lsg. auf dem Wasserbade das *Pyruvinureïd*, dem bisher die Formel $C_4H_4N_2O_2$ zuerteilt wurde. Letztere Verb. wurde nun aus α-Laktylharnstoff und Brompuvureïd in HBr-haltigen Eg. dargestellt; sie hat also die Formel $C_6H_8N_2O_2$ u. die wahrscheinliche Zus. der Formel X.

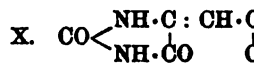
I. Versuche mit α-Laktylharnstoff. Beim Erhitzen von α-Laktylharnstoff mit Bromwasser im Rohr auf dem Wasserbade entsteht *Pyruvinureïd*. — Die Lsg., die durch allmähliche Zugabe von 32 ccm Bromeisessiglsg. (= 11,5 g Br) zu 8 g Laktylharnstoff in 32 ccm Eg. auf dem Wasserbade erhalten wird, gibt nach 1- bis 2-stünd. Erwärmen das *Pyruvinureïd* (X.); glasglänzende, beiderseits zugespitzte Nadeln, die bisweilen zu Drusen vereinigt sind, aus der 30-fachen Menge sd. W.; färbt sich von 260° an gelb, schm. bei 283° unter Zers.; wird aus der gelben Lsg. in fixen Alkalien durch SS. gefällt. — Bei sofortigen Eindampfen der obigen Lsg. auf dem Wasserbade wird das *Brompyvureïd* (VII.) erhalten. — Bei 2—3-stünd. Erwärmen von 8 g α-Laktylharnstoff in 4 ccm h. Eg. mit 23 ccm Bromeisessiglsg. im Wasserbade und nachfolgendem Verreiben des auskristallisierten *Hydrobromids* mit W. entsteht das *Pyruvinureïdhydrat*, $C_6H_{10}O_5N_4 + 2H_2O$; flache Nadeln, verlieren bei 100° ihr Kristallwasser; sintern bei 233° unter Gelbfärbung und schm. bei 243—244° unter Zers.; ll. in h. W. und fixen Alkalien. — $C_6H_{10}N_4O_5 \cdot HBr$. Flache kurze Säulen, sintern von ca. 205° an und schäumen gegen 210—211° unter Gelbfärbung auf; unl. in Eg.; löst sich beim Verreiben mit W. momentan auf, aus der wss. Lsg. scheidet sich dann sofort das Hydrat ab. — Beim Eindampfen der bei der Darst. des Hydrobromids erhaltenen Eg.-Mutterlauge oder durch 3-stünd. Erwärmen des Hydrobromids mit HBr-haltigem Eg., sowie durch 10-minutenlanges Erwärmen des Hydrats mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht das Pyruvinureïd.

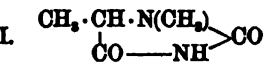
Das *Brompyvureïd* (VII.) wird zweckmäßig aus 2 g α-Laktylharnstoff u. 11,4 ccm Br-Eg. (= 5,7 g = 2 Mol. Br) auf dem Wasserbade erhalten; gelbliche Nädelchen aus sd. Wasser, schm. bei 241—242° unter Zers., ll. in fixen Alkalien, löslich in ca. 30 Tln. Wasser und in sd. Alkohol. — Die Br-Verbindung gibt beim Lösen in rauchender HJ und Eindampfen der mit H_4PJ entfärbten Lösung bei 100° den α-Laktylharnstoff. — Beim Erwärmen von α-Laktylharnstoff (2 g) mit 3 Mol. Br in Eg. (17 ccm Lösung = 8,5 g Br) auf dem Wasserbade wird das *Dibrompuvureïd*, $CBr_2 : C_3H_2O_2N$ (Fischer, Liebigs Ann. **239**. 187), erhalten; vierseitigen Säulen aus sd. Eg., schm. nach vorangehender Dunkelfärbung bei 308° unter Aufschäumen. — Das von E. Fischer aus dem Dibromkörper u. Bromwasser dargestellte Tribrompyvurin, $CBr_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade das *Dibrompyvureïd*, letzteres mit HJ den α-Laktylharnstoff. — Aus der h., wss. Lsg. des Brompyvureïds und Bromwasser wird die *Dibrompyvurinsäure* (*Hydrodibrommalonylharnstoff*, Grimaux), $CBr_2 : C(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten; sechsseitige Blätter aus h. W., schm. nach vorherigem Erweichen bei 207° unter Zers. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht eine bräunlichgelbe Färbung. Das NH_4-Salz gibt in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ kristallinische Ndd. — NH_4-Salz. Kristallpulver. — *Methylester*, $C_3H_2ON_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, aus der methylalkoh. Lsg. der S. und HCl. Flache, beiderseits abgestumpfte Nadeln aus h. W.,

F. 208°. — Die Säure gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 80° das *Dibrompuvureïd*.

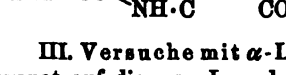
Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 g Brompyvureïd und 0,5 g α-Laktylharnstoff mit 4 ccm HBr-Eg. (20 ccm Eg. lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 20 g HBr) im Rohr und nachfolgendem 1-stdg. Erwärmen der Lsg. im offenen Kolben auf dem Wasserbade wird das *Pyruvinureïd* gebildet. — Durch Lösen in rauchender HJ geht letztere Verb. in das *Hydropyruvinureïd*, $C_8H_{10}O_4N_4$, über, das auch aus dem Pyruvinureïdhydrat u. seinem HBr-Salz durch rauchende HJ erhalten wird. Flache, oft beiderseits zugespitzte Platten oder Splitter aus sd. W.; färbt sich gegen 282° dunkelbraun, schm. gegen 299° unter Aufschäumen. — Bei 6-stdg. Erhitzen des Hydrokörpers mit einer wss. Lsg. von BaOH im Autoklaven auf 165° entsteht *α-Alanin*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. — 2-stdg. Erhitzen des Hydrokörpers mit rauchender HCl auf 165° gibt neben NH_4Cl das *Dilanin*, $C_8H_{12}O_4N_2$; gestreckte, sechsseitige Blätter, resp. Splitter und Nadeln aus w. W., schm. bei 248—249° unter Gelbfärbung und Aufschäumen, ll. in W., besonders beim Erwärmen. — *Hydrochlorid*, sll. Kristalle. — $PtCl_4$-Salz, sll. Kristalle. — Das Dilanin ist wahrscheinlich die *α,α'-Diamino-α-methylglutarsäure*, $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. Dies ergibt sich aus der B. des Hydropuruvinureïds bei der Einw. von HCl auf das aus Dilanin und K-Cyanat gewonnene Reaktionsprod., sowie aus der quantitativen Best. des N, der durch Umsetzung des Dilanins mit HNO_2 entwickelt wird.

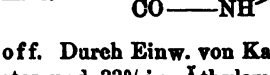
II. Versuche mit α-Laktyl-n-methylharnstoff. Das n-Methylalanin, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, wird durch 2-stdg. Erhitzen von α-Brompropionsäureester und 33%ig. wss. Methylaminlsg. erhalten; dieses setzt sich mit K-Cyanat in wss. Lsg. zu dem K-Salz der α-Laktylmethylharnsäure, $CH_3 \cdot CH(CO_2K) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, um, das beim Eindampfen mit HCl in den *α-Laktyl-n-methylharnstoff* (XI.)

X. 

XI. 

übergeht. Nadeln aus sehr wenig absol. A., F. 120—121°; sll. in W., A., Essigester, Chlf. u. Aceton; wl. in Ä., swl. in Lg. — Das *Hydrobromid*, das bei 1-stdg. Erwärmen des Methylharnstoffs mit 1 Mol. Brom in Eg. auf dem Wasserbade auskristallisiert, gibt beim Lösen in h. Wasser das *Dimethylpyruvinureïdhydrat*, $C_8H_8(CH_3)_2O_5N_4$; quadratische, oft diagonal gestreifte Platten und Schuppen aus h. W., F. 255—256° unter B. eines roten Schaumes. — $C_{10}H_{14}O_5N_4 \cdot HBr$. Nadeln; färben sich bei 200° dunkel, schm. gegen 285° unter Schäumen. — Beim Lösen des Hydrobromids in rauchender HJ entsteht das *Hydrodimethylpuruvinureïd*, $C_8H_8 \cdot (CH_3)_2N_4O_4$; zu Gruppen vereinigte Blättchen aus sd. W., F. 275—277°. — Beim Erwärmen mit 2 Mol. Brom. in Eg. gibt der Harnstoff das *n-Methylbrompyureïd*, $C_4H_2O_2N_2Br \cdot CH_3$; gelbliche, beiderseits zugespitzte, längsgestreifte Nadeln aus sd. W.; schm. nach vorangegangenem Sintern bei 143—144°. — Bei 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Harnstoff und Brompyvureïd in Eg. mit HBr-Eg. entsteht das *n-Methylpyruvinureïd* (XII.); wetzsteinähnliche Gebilde oder schief abgeschnittene Nadeln oder Prismen aus sd. W., schm. bei ca. 299—300° unter Zers.

XII. 

XIII. 

III. Versuche mit α-Laktyl-n-äthylharnstoff. Durch Einw. von Kaliumcyanat auf die wss. Lsg. des aus Brompropionsäureester und 33%ig. Äthylaminlsg. erhaltenen Reaktionsprod. wird die *n-Äthyllakturaminsäure*, $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, gewonnen; rhomboederähnliche Kristalle aus sd. W., F. ca. 155° unter Schäumen, verschmieren allmählich schon bei 100°; wl. in h. W., swl. in h. A.,

kaum l. in Essigester u. unl. in Bzl. — Die S. geht beim Lösen in h. W., schneller beim Eindampfen mit 20%ig. HCl auf dem Wasserbade in den *α-Laktyl-n-äthylharnstoff* (XIII.) über; rhombische Täfelchen aus 20 Tln. w. Ä., F. 85°; sll. in W. und A., wl. in Ä., ll. in Aceton, fast unl. in Lg. — Werden der Harnstoff und Brompyvureïd in Eg. mit HBr-Eg. 1 Stde. auf 100° erwärmt, so resultiert das *n-Äthylpyruvinureïd*, $C_8H_7O_4N_4 \cdot C_2H_5$; beiderseits zugespitzte, rundliche oder kurze schief zugespitzte Prismen aus W., F. 249°.

IV. Versuche mit c-Äthylhydantoin. Die aus α-Brombuttersäureester u. alkoh., 3-fach n. NH_3 erhaltene Aminobuttersäure gibt in wss. Lsg. mit Kaliumcyanat die *c-Äthylhydantoinsäure*, $CO_2H \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; quadratische Prismen aus 10 Tln. h. W., F. 177° unter Schäumen. — Die S. geht beim Umkristallisieren aus W. größtenteils, beim Abrauchen mit HCl vollständig in das *c-Äthylhydantoin* (XIV.) über; flache Blätter aus ca. 4 Tln. h. W., F. 117—118°; ll. in A., W. u. h. Essigester, wl. in Ä. — Mit 2 Mol. Br in Eg. entsteht aus dem Äthylhydantoin bei 100° das *Methylbrompyvureïd* (XV.), rhombische Blätter aus Eg., zers. sich um 230°.

XIV. $C_2H_5 \cdot CH(NH) \cdot CO \cdot NH > CO$ XV. $CH_3 \cdot CBr : C(NH) \cdot CO \cdot NH > CO$

V. Versuche mit Hydantoin. Aus 1 Mol. Hydantoin (XVI.) und 1 Mol. Br in Eg. konnten keine kristallisierenden Prodd. erhalten werden. Mit 2 Mol. Br gab es Parabansäure. Eine Kondensation des Hydantoins mit Brompuvureïd findet nicht statt; bei diesem Vers. wurden geringe Mengen Pyruvinureïd isoliert.

VI. Versuche mit Malylureïdsäure. Diese Säure (VIII.), welche von Grimaux aus Asparagin dargestellt wurde, entsteht auch bei der Einw. von HCl auf das Kondensationsprod., das aus Asparaginsäure und K-Cyanat erhalten wird; Säulen oder spitze Rhomben aus sd. W.; schwinden von ca. 219° an, schm. bei 224—226° unter Zers. u. werden bei fortgesetztem Erhitzen schwarz; l. in ca. 70 Tln. W. von 24°. — 1½-stdg. Erhitzen der Säure mit Br in Eg. führte zu der *Pyvureïdsäure* (XVII.); flache, oft rhombische Blättchen aus 60—70° Tln. h. W.; färbt sich

XVI. $CH_2 \cdot NH \cdot CO—NH > CO$ XVII. $CO_2H \cdot CH : C(NH) \cdot CO \cdot NH > CO$

von 280° an dunkel und ist gegen 350° schwarz gefärbt; schäumt bei schnellem Erhitzen auf dem Uhrglase unter Entw. eines weißen Rauches auf und hinterläßt eine gelbliche M.; l. in ca. 60 Tln. sd. Eg. Die wss. Lsg. reagiert sauer. — *Ba-Salz.* Kristallinisch. — $Ag \cdot C_5H_3O_4N_2$. Kristallinisch. — Durch Erwärmen mit HJ wird aus der Pyvureïdsäure die Malylureïdsäure zurückgebildet. — Die in W. aufgeschlämmte Pyvureïdsäure gibt mit Bromwasser die *Dibrompyvurinsäure* (s. o.). (Liebigs Ann. **348**. 50—90. 27/7. [27/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

Walther Albrecht, *Additionsprodukte von Cyklopentadiën und Chinonen. Cyklopentadiën* addiert sich leicht mit 1 oder 2 Mol. an 1 Mol. *Chinon* unter B. beständiger Verbb., ebenso an α-Naphtochinon und Chloranil, aber nur mit je 1 Mol. Andere Chinone oder Ketone reagieren nicht mit Cyklopentadiën. Die vom Vf. näher erörterte Konstitution der Additionsprodd. ist nicht völlig aufgeklärt. — *Cyklopentadiënchinon*, $C_{11}H_{10}O_2$, entsteht beim Eintragen von 1 Mol. Cyklopentadiën in eine Suspension von 1 Mol. Chinon in der anderthalbfachen Menge A. unter Kühlung. Gelbgrüne Blättchen aus Methylalkohol, F. 77—78°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln; der Körper wird durch Basen rot gefärbt, kons. H_2SO_4 löst ihn mit roter Farbe. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Kälte, Fehlingsche Lsg. erst

beim Kochen reduziert. Addiert 2 Br zu einem unbeständigen Dibromid, das weiter Br unter HBr-Entw. aufnimmt. Zerfällt beim Erhitzen in die Bestandteile. Essigsäureanhydrid erzeugt beim Kochen neben nicht untersuchten Körpern Hydrochinondiacetat, dagegen entsteht in der Kälte in Ggw. von rauchender H_2SO_4 ein *Monoacetylderivat des Cyklopentadiënchinons*, $C_{13}H_{12}O_3$. Weiße Nadeln; F. 91—92°; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch $FeCl_3$ in Chinon verwandelt. *Semicarbason des Cyklopentadiënchinons*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$ (?), zers. sich bei 220° nach vorheriger Schwärzung. — Durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure geht Cyklopentadiënchinon in *Dihydrocyklopentadiënchinon*, $C_{11}H_{12}O_2$, über. F. 34—35°, ll. in allen Lösungsmitteln, auch in W.; kons. Alkalien erzeugen ein unl. Polymeres, F. oberhalb 270°; stark reduzierend. *Semicarbason*; F. 222—224°. *Dioxim*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, zers. sich bei 188°. Die Dihydroverb. reagiert mit 4 Br in Chlf., doch konnte das Reaktionsprod. nicht isoliert werden. Dagegen entsteht in Ä. mit Br-Wasser ein *Oxybromid* $C_{11}H_{13}O_3Br$, F. 132—133°, ll. in allen Lösungsmitteln; dieses reagiert noch mit 2 Br, kann durch verkupferten Zinkstaub in Ggw. von etwas Eg. in alkoh. Lsg. in die Dihydroverb. zurückverwandelt und durch HBr in Chlf. in das *Dibromid* $C_{11}H_{12}O_3Br_2$, F. 138—139°, übergeführt werden; Oxybromid und alkoh. KOH liefern *Dihydrocyklopentadiënchinonoxyd*, $C_{11}H_{12}O_3$, F. 149—150°, das HBr wieder addiert. — Als Nebenprod. bei der Reduktion des Cyklopentadiëns entsteht ein dimolekularer, pinakonartiger Körper, $C_{22}H_{22}O_4$; weiße Blättchen; F. 188—189°; swl.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. beim Kochen.

Cyklopentadiënylchinit, $C_{11}H_{16}O_3$, entsteht durch weitere Reduktion der Dihydroverb. mit Na-Amalgam. Nadeln, F. 88°; ll. in W., A., Ä. und Aceton, swl. in CS_2 und Gasolin. Nimmt an der Luft $^1/_2$ H_2O auf, das Hydrat schmilzt bei 96—98°. Mit Benzoylchlorid bildet sich in Pyridinlsg. das *Dibenzoat*, $C_{32}H_{24}O_4$; Nadeln; F. 166—167°. Als Nebenprod. der Reduktion entsteht ein dem Chinit isomerer, nicht kristallisierender Körper. — *Cyklopentadiënchloranil*, $C_{11}H_6O_2Cl_4$. Die B. erfolgt viel langsamer als beim Chinon, etwas Trimethylamin und Sonnenlicht fördern die Rk. Gelbliche Nadeln. F. 146—146,5°, zl. in organischen Lösungsmitteln. Alkoh. KOH wirkt zers.; reduzierende Wrkg. erst in der Hitze. Im Sonnenlicht werden 2 Br addiert: *Dibromid*, $C_{11}H_6O_2Cl_4Br_2$. Blättchen. F. 269°. — *Cyklopentadiën-α-naphtochinon*, $C_{15}H_{12}O_2$, bildet sich aus den Komponenten. Weiße Prismen. F. 115—116°; ist der Chinonverb. sehr ähnlich. — *Dicyklopentadiënchinon*, $C_{16}H_{16}O_2$, entsteht aus 2 Mol. Cyklopentadiën und 1 Mol. Chinon. Nadeln; F. 157—158°; ist dem einfachen Körper sehr ähnlich, reagiert nur träger. *Dioxim*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, bräunt sich bei 185°, ohne bis 270° zu schm. Bei der Einw. von Br in Chlf. entsteht ein nicht kristallisierendes Prod., das bei der Behandlung mit A. in das *Äthoxybromid* $C_{13}H_{21}O_3Br$, F. 142°, übergeht; bei der Verwendung von Methylalkohol entsteht das *Methoxybromid* $C_{17}H_{19}O_3Br$, F. 188°. Das diesen Verbb. zu Grunde liegende Dibromid konnte nicht isoliert werden. (LIEBIGs Ann. **348**. 31 bis 49. 27/7.) FRANZ.

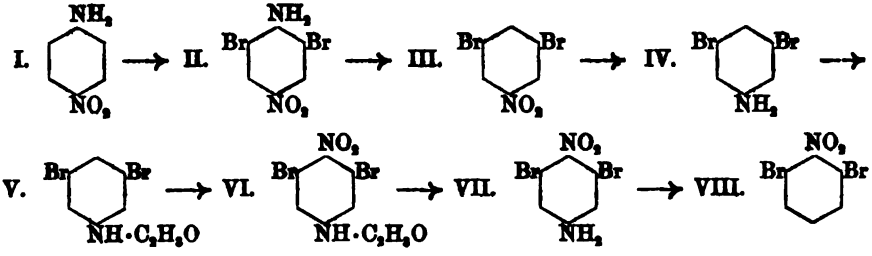
Hypolyt Trephiliew, *Zur Frage nach der Struktur der Methronsäure*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 348—54. 4/7. — C. **1906**. II. 109.) v. ZAWIDZKI.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols. 10. Abhandlung. Nitrierung der Dibrombenzole. m-Bromnitrobenzol* wird beim Bromieren von Nitrobenzol mit Fe als Katalysator erhalten. Ein Überschuß an Br ist zu vermeiden. 88% Ausbeute. F. 56,5°. Mit Sn und HCl entsteht gelbgefärbtes *m-Bromanilin*, Kp_{12}. 130°, F. 17°, $D^{21,4}$. 1,5820. Brachte man 60 g Bromnitrobenzol in 3 l W., fügte man unter Schütteln einen Überschuß Fe-Pulver zu, um dann nach u. nach ca. 30 g kons. H_2SO_4 zuzusetzen,

erwärmte man auf dem Wasserbad bis zu 40°, so erhielt man nach 3 Stdn. auf Zusatz von so viel NaOH, als zum Binden der H_2SO_4 nötig war, durch Wasserdampfdest. u. Destilltion im Vakuum ein fast farbloses *m-Bromanilin*, E. 16,7°, F. 17,5°, $D^{20,6}$. 1,5808, $D^{21,4}$. 1,5800. Demnach empfiehlt sich die Reduktion mit Fe u. H_2SO_4.

m-Dibrombenzol. Darst.: 1. aus m-Bromanilin. 51,5 g Bromanilin gibt man in einen 3 l-Kolben mit 265 ccm 50%ig. HBr, läßt bei unter 0° langsam 35 g Nitrit in 60 ccm W. einfließen und fügt allmählich 40 g GATTERMANNsches Cu in Paste hinzu. Ist die stürmische Rk. zu Ende, so setzt man noch 200 ccm W. zu u. destilliert im Dampfstrom. Wie fortgesetzte fraktionierte Dest. zeigte, bestanden die so gewonnenen 52 g zu 25% aus *1,2,4-Tribrombenzol*, F. 44°, nach dessen Abtrennung farbloses m-Dibrombenzol, F. —7°, $D^{18,5}$. 1,960, erhalten wurde. Dasselbe Prod. aber mit beträchtlich schlechterer Ausbeute, 25 g aus 70 g m-Bromanilin, wurde erhalten, wenn man in verdünnterer Lsg. arbeitete und Cu-Bromid verwendete, wie es ERDMANN (LIEBIGs Ann. **272**. 145; C. **92**. II. 1069) angibt. Ein offenbar etwas unreineres Prod., F. —7,6°, $D^{17,5}$. 1,958, Kp_{40}. 120°, und gleichfalls mit geringerer Ausbeute, 40 g Rohprod. aus 51 g m-Bromanilin, wurde erhalten, wenn man zu dem Bromanilin nur 2 Mol. HBr zusetzte. 2. Als unreines Prod. aus symm. Dibromanilin durch Behandlung mit A., H_2SO_4 und $NaNO_2$. 21 g Ausbeute aus 108 g. — *o-Dibrombenzol*, Kp_{16}. 110°. B. nach ERDMANN (l. c.) mit 50 g Ausbeute aus 84 g *o-Bromanilin*, das mit F. 28,7° erhalten wurde, wenn man 50 g o-Bromnitrobenzol, in A. leichter l. als die gleichzeitig aus Brombenzol erhaltene p-Verb., mit 50 g Fe-Pulver in 3 l W. schüttelt und langsam 25 ccm HCl (D. 1,20) zugibt, auf 40° erwärmt, wenn man nach beendeter Rk. der 8. äquivalente Mengen NaOH zusetzte, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmte, filtrierte und mit Bzl. auszog. Schließlich wurde es noch mittels seines Pikrats gereinigt.

Asymm. *m-Dibromnitrobenzol-(1 : 3 : 4)*. B. bei der Nitrierung von reinem m-Dibrombenzol. Aus A. schwefelgelbe Prismen. Nach Dest. im Vakuum: F. 60,45°, D^{121}. 1,9681. — Zur Darst. von *symm.* u. *vic. m-Dibromnitrobenzol*, (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5 u. 1 : 3 : 2) ging Vf. vom p-Nitranilin aus u. verfuhr analog wie bei den Dichlorbenzolen (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 357; C. **1905**. I. 30) nach folgendem Schema:



Verb. II. erhält man durch Eintropfen von 160 g Br zu 69 g p-Nitranilin in 2,5 l W. u. 500 g roher H_2SO_4 bei 25—30°. Das gebildete *Dibromnitranilin* scheidet sich in gelben Flocken ab und wird abfiltriert. 148 g dieser Verb. in 375 ccm A. und 60 ccm kons. H_2SO_4 versetzt man mit 72 g $NaNO_2$ und erhitzt nach Erhöhung des Druckes um 1/5 Atmosphäre 8 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle des *symm. Dibromnitrobenzols* ab, die abgesaugt, mit W. gewaschen und durch Destillation im Vakuum weiter gereinigt werden. Fast weiße Masse. Sehr zufriedenstellende Ausbeute. Verbindung III. läßt sich mit fast theoretischer Ausbeute durch Reduktion mit Fe und verd. H_2SO_4 in *Dibromanilin*, Verb. IV., überführen. Die *Acetylverb.* V., durch 4-stündiges Kochen mit Eg. u. Essigsäureanhydrid als filzige M. seidenglänzender Nädelchen erhalten, gibt

bei der Nitrierung mit der 5 fachen Menge HNO_3 (D. 1,51) 25% der *Verb.* VI., F. 268°, wl. in Bzl., die mit konz. H_2SO_4 das *Dibrom-p-nitranilin*, Verb. VII., F. 189°, liefert, während das Hauptprodukt der Nitrierung die in Bzl. ll. isomere Verb., F. 185°, ist, aus der beim Abspalten der Acetylgruppe das *Dibrom-o-nitranilin* ($NH_2 : NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$), F. 100°, entsteht. Elimination der Aminogruppe führt dann einerseits zu dem gelb gefärbten *Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4$), F. 62°, andererseits zu völlig weifsen, langen Prismen von *vic. m-Dibromnitrobenzol* (Verb. VIII.), $C_6H_2O_2NBr_2$, E. 82,6°, D^{111}. 1,9211.

Asymm. o-Dibromnitrobenzol, ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$). B. aus 25 g p Bromnitrobenzol mit 3 g Fe-Pulver und 12 ccm Br im Rohr während 30 Stdn. bei 100°. Kp_{20}. 180°, E. 56,8°, D^{111}. 1,9835. — *Vic. o-Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3$). Zu seiner Darst. läfst man zunächst in einem Glasrohr 21 g Br und 3 g Fe zur B. von $FeBr_3$ reagieren, das als Katalysator wirken soll, gibt dann 30 g o-Nitrobrombenzol hinzu, schmilzt zu und erhitzt 24 Stdn. auf 100°. Die halbfeste M. wird dann in w. A. gelöst, aus dem sich zuerst *p-Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 4 : 2$) abscheidet, während in der Mutterlauge vor allem die *o-Verb.* bleibt. Bei weiterem Umkristallisieren aus Eg. erhält man sie in weifsen Nädelchen, F. 57°, in der Kapillare, E. 53,6°, D^{111}. 1,9636.

Bei quantitativer Nitrierung des *m-Dibrombenzols* bei 0° mit der siebenfachen Menge HNO_3 (D. 1,50) entstanden 95,4% *m-Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4$) u. 4,6% der *isomeren Verb.* (*1 : 3 : 2*), bei quantitativer Nitrierung des o-Dibrombenzols 81,7% des Isomeren ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$) neben 18,3% der Verb. (1 : 2 : 3), wie aus den FF. der entstandenen Prodd. unter der Annahme berechnet wurde, dafs sich kein weiteres Isomeres bildete. Durch Verss. war bestimmt worden, dafs sich der F. des m-Dibromnitrobenzols-1,3,4 durch Zusatz von immer mehr 1,3,2-Isomerem wie folgt ändert: 0% 60,45°, 0,95% 60,0°, 2,74% 59,1°, 6,16% 57,4°, 8,76% 56,2°, der des o-Dibromnitrobenzols-(1,2,4) aber durch Zusatz des 1,2,3-Isomeren so: 0% 56,8°, 4,1% 54,4°, 6,0% 53°, 8,2% 51,6°, 18,5% 44,9°, 19,8% 43,6°, 21,6% 42,6°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 183—205. [Jan.] Amsterdam. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

E. Wedekind, *Nachträgliche Bemerkungen über die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen* (cf. Z. f. Elektroch. **12**. 330; C. **1906**. I. 1736). Vf. führt zunächst einige Gründe an, welche die von ihm angenommene primäre Spaltung bei der Autoracemisation von optisch-aktiven quaternären Ammoniumsalzen wahrscheinlich machen. Wie auch GOLDSCHMIDT ausgeführt hat (S. 231), ist allerdings der scheinbar monomolekulare Verlauf der Spaltung kein zwingender Beweis für dieses Schema. Dagegen wird eine thermodynamische Betrachtung GOLDSCHMIDTs, die beweisen sollte, dafs der Partialdruck jedes der Antipoden im racemischen Gemisch gleich dem halben Gesamtdruck ist, hinfällig, weil die betreffende Gleichung eine Identität enthält. (Z. f. Elektroch. **12**. 515—16. 27/7. [5/7.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Hans Goldschmidt, *Nachtrag zu meiner Bemerkung über Herrn E. Wedekinds Versuche, die Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze betreffend.* (Cf. vorst. Ref.) Vf. korrigiert einen Fehler, auf den er von WEDEKIND brieflich aufmerksam gemacht wurde. Demnach ist über die Racemisation theoretisch nur folgendes auszusagen: Die Tatsache, dafs die Wärmetönung der Racemisation gleich Null ist, beweist, dafs für Mischungen optischer Antipoden Proportionalität zwischen dem osmotischen Druck und der Temperatur besteht. Dafs diese Proportionalität auch für die Konzentration gilt, läfst sich thermodynamisch nicht beweisen, sondern mufs empirisch oder molekulartheoretisch nachgewiesen werden. Das erstere hat

LANDOLT dadurch getan, daſs er für Gemische fl. Antipoden denselben Kp. fand, wie für die reinen Komponenten. (Z. f. Elektroch. **12**. 516—17. 27/7. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

F. Bodroux, *Einwirkung der Chloressigester auf die Halogenmagnesiumderivate des o-Toluidins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 519—20. 5—20/6. — C. **1905**. II. 764.) DÜSTERBEHN.

A. F. Holleman u. C. H. Sluiter, *Nitrierung des Acetanilids.* KÖRNER (Gaz. chim. ital. **4**. 305) erwähnt, daſs die Menge der Nebenprodukte, die sich bei der Nitrierung einiger Substanzen bilden, mit der Konzentration der angewendeten HNO_3 wechseln. Vff. zeigen an Acetanilid, daſs die B. des Nebenprodukt, hier des *o-Nitracetanilids* neben der *p-Verb.*, die aber entgegen den Angaben KÖRNERS nur in sehr geringen Mengen erhalten wurde, nicht Folge der vermehrten Konzentration, sondern Folge einer erhöhten Temperatur ist, wie sie erzeugt wird, wenn man gröſsere Mengen Acetanilid auf einmal nitriert. Vermehrt man die Konzentration, so resultiert, schlieſslich sogar als Hauptprod., nur *Dinitracetanilid* ($NHOC \cdot CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), das nach Ansicht der Vff. durch Weiternitrierung des leichter als die o-Verb. mit HNO_3 reagierenden erst gebildeten p-Nitracetanilids entsteht. — *o-Nitracetanilid.* B. aus o-Nitranilin. Gelbliche Prismen, F. 94° (in der Kapillare). Die Darst. der Verb. nach den Angaben von BEILSTEIN und KURBATOW (LIEBIGS Ann. **197**. 83) gelang nicht. — *p-Nitracetanilid.* B. aus p-Nitranilin, F. 214°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 208—12. [Jan.] Amsterdam.) LEIMBACH.

R. Scholl u. B. Nyberg, *Umlagerung des a-Nitro-a-methyl-b-phenylharnstoffs in symm. Methylnitrophenylharnstoff. Methylnitramin* liefert mit *Phenylisocyanat* ein Additionsprod., dessen Konstitution einer der beiden Formeln:

I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ oder: II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot ON \cdot N \cdot CH_3$

entsprechen muſs. Es hat sich nun gezeigt, daſs die Verb. durch k. konz. H_2SO_4 in ein Gemisch von *s-Methyl-o-nitrophenylharnstoff* u. *s-Methyl-p-nitrophenylharnstoff* umgelagert wird. Hiernach kann ihr nur die Form I. zukommen, und sie ist als *a-Nitro-a-methyl-b-phenylharnstoff* zu bezeichnen. Erhitzt man die Verb. mit Phenol auf 100°, so entsteht Phenylcarbaminsäurephenylester; mit Anilin erfolgt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Spaltung unter B. von Diphenylharnstoff u. Methylnitramin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2491—94. 21/7. [2/7.] Karlsruhe. Lab. der techn. Hochschule.) PRAGER.

Augustus E. Dixon, *Die Chemie organischer Acyl-„Thiocyanate und ihrer Derivate.* Verbb. der Klasse $R \cdot CO(CNS)$ zeigen bei der Rk. mit primären Stickstoffbasen ausgesprochene Verschiedenheiten, je nach der Natur des KW-stoff-Radikals R. Ist R aromatisch, so verhalten sich diese Verbb. gewöhnlich wie Thiocarbimide, indem sie die angewandte Base addieren unter B. eines symmetrisch disubstituierten Thiocarbamids: $R \cdot CO \cdot NCS + R'NH_2 = R \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NHR'$.

Ist andererseits R ein fettes Radikal, so variiert die Funktion der Gruppe —CO(CNS) stark je nach den Bedingungen — namentlich nach der Natur der Base u. der Temperatur. In diesen Fällen entstehen gleichzeitig das disubstituierte Thiocarbamid und ein Gemisch von substituiertem Amid mit Thiocyansäure:

$$R \cdot CO \cdot SCN + R'NH_2 = R \cdot CO \cdot NHR' + HSCN.$$

Durch Zwischenstellung eines Sauerstoffatoms zwischen dem Radikal R u. der Gruppe CO(CNS), wenn R aliphatisch ist, verstärkt sich die „Thiocarbamid"-Natur

des Moleküls. So geben *Phenacetyl-„thiocyanat“*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO(CNS)$, u. *Phenoxyacetyl-„thiocyanat“*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO(CNS)$, leicht die Thiocyansäurerk., während *Carbobensoxy-„thiocyanat“*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO(CNS)$, dies nur in unbedeutendem Maße tut.

Thiocarbiminophenylcarbonat, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$. Läßt man reines Phenylchlorcarbonat, $C_6H_5O \cdot COCl$ (Kp_{25}. 87°), in Bzl. mit trockenem, fein verteiltem Natriumthiocyanat in Berührung, so entsteht die genannte Verb., deren Bzl.-Lsg. direkt weiter verarbeitet wird. Dieselbe liefert mit alkoh. NH_3 *Carbophenoxythioharnstoff*, $C_8H_8O_2N_2S$. Farblose Prismen aus A. F. 175° unter Schäumen, swl. in k. W., swl. in k. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, käsigen Nd., der am Licht schnell schwarz wird. — *Carbophenoxyphenylthioharnstoff*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht analog mit Anilin. Weiße Prismen aus A. F. 148° unter Schäumen. — *Carbophenoxy-o-tolylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Prismen aus A. F. 164—165° unter Schäumen, swl. in A. — *Carbophenoxy-p-tolylthioharnstoff*. Wollige Nadeln aus A. F. 144—145°, unl. in W., wl. in A. — *Carbophenoxybenzylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Farblose Prismen. F. 153—154°, unl. in W., wl. in A. — Beim Erwärmen mit A. gibt das Thiocarbiminophenylcarbonat *Carbophenoxythiourethan*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$. Weiße Prismen aus A. F. 82—83°, ll. in A.

Thiocarbimino-o-tolylcarbonat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$, entsteht aus o-Tolylchlorcarbonat in Bzl. mit Natriumthiocyanat. Daraus wurden in analoger Weise dargestellt: *Carbo-o-tolyloxyphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Weiße Nadeln aus A. F. 155—156°, unl. in W. — *Carbo-o-tolyloxy-o-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Prismen aus A. F. 142—143°. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Acetyl-o-tolylthiocarbamid mit o-Tolylchlorcarbonat. — *Carbo-o-tolyloxy-p-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Prismen aus A. F. 150—151°. — *Carbo-o-tolyloxythioharnstoff*, $C_9H_{10}O_2N_2S$. Weiße Nadeln aus A. F. 156—157°, swl. in W.

Thiocarbimino-p-tolylcarbonat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$, entsteht analog u. liefert: *Carbo-p-tolyloxyphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Weiße Prismen aus A. F. 157 bis 158° unter Schäumen, swl. in A. — *Carbo-p-tolyloxy-o-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Blättchen aus A. F. 160—161°.

Thiocarbiminobenzylcarbonat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$, entsteht analog u. liefert: *Carbobensoxyphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Mkr. Nadeln aus A. F. 144—145°.

Phenoxyacetylthiocarbimid, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCS$. Aus Phenoxyacetylchlorid in Bzl. mit Natriumthiocyanat: *Phenoxyacetylphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Blättchen aus A. F. 112—113°, unl. in k. W., ll. in h. A. — *Phenoxyacetyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Weiße Nadeln aus A. F. 100—101°, ll. in h. A. — *Phenoxyacetyl-p-tolylthiocarbamid*. F. 129—130°.

Phenylchlorcarbonat vereinigt sich direkt mit Thioharnstoff zu einer *Verb.* $C_8H_8O_2N_2S$, HCl = $NH:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot OC_6H_5$, HCl. Weißes, kristallinisches Pulver. F. ca. 130° unter Schäumen. Dieselbe liefert mit verd. Alkali nicht die zugehörige Base, sondern Diphenylcarbonat und Thioharnstoff. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 147—48. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 892—912. Juni. Cork. Queens College. Chem. Department.) POSNER.

Johannes Thiele und **Oskar Günther**, *Zur Darstellung der drei Phtalaldehyde*. Die beste Methode zur Gewinnung dieser Aldehyde ist der Austausch des Br in den in der Seitenkette vierfach bromierten Xylolen. Glatte Aldehydbildung, besonders bei ω-Tetrabrom-o- und -m-xylol, wird durch Kaliumoxalat erzielt.

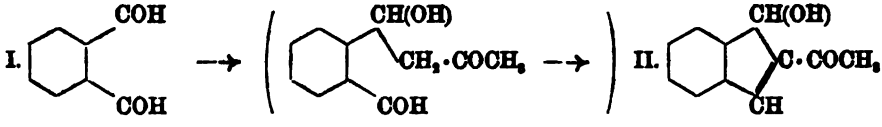
Darstellung des o-Phtalaldhyds. *ω-Tetrabrom-o-xylol*, $o\text{-}C_6H_4(CHBr_2)_2$. Man tropft in einen Kolben, der mit einem mit Glasperlen gefüllten Rückflußkühler

versehen ist, in starkem Sonnenlicht allmählich 200 ccm trockenes Br zu 100 g o-Xylol, steigert die Temperatur allmählich auf 120°, geht, wenn etwa die Hälfte des Br verbraucht ist, allmählich bis auf 160°, erhält noch 1—2 Stunden auf dieser Temperatur, destilliert überschüssiges Br ab, gießt warm in eine Schale u. wäscht das erkaltete Reaktionsprod., das einen harten, hellbraunen Kuchen vorstellen muß, mit wenig Chlf.; F. 116° (aus Chlf.). — Zur Überführung in *o-Phtalaldehyd* kocht man 400 g davon, 360 g kristallisiertes Kaliumoxalat, beide feinst gepulvert, im Ölbad 40 Stunden mit $2^1/_2$ l W. u. $2^1/_2$ l 95%ig. A., destilliert — vorher entweichen CO u. CO_2 — aus der entstandenen klaren, hellgelben Fl. 2100 ccm A. ab, welcher, um mitgerissenen Phtalaldehyd zu gewinnen, nochmals destilliert wird, vereinigt den dabei bleibenden Rückstand mit der Hauptmenge, setzt 700 g kristallinisches Natriumphosphat zu, treibt den Aldehyd mit Dampf über, so lange, bis mit NH_3 u. Essigsäure kein Aldehyd mehr nachweisbar ist (etwa 10 l Destillat), setzt 2% A. zu, sättigt mit Na_2SO_4, schüttelt ca. 20mal mit säurefreiem Essigester, destilliert diesen ab u. kristallisiert aus PAe. Hellgelbe Nadeln, F. 56—56,5°; ist im Dunkeln haltbar, verwandelt sich am Licht rasch in ein weißes, krümliches Gemenge; wird durch starkes Alkali rasch in Phtalid verwandelt; l. in 70 Tln. h. W. (als Hydrat?), leichter l. in verd. SS. und Alkalien; sehr leicht kondensierbar, meist unter Ringbildung.

Darstellung des Isophtalaldehyds. Nach Verss. von **Leopold.** *ω-Tetrabrom-m-xylol*, $m\text{-}C_6H_4(CHBr_2)_2$. Aus 100 g m-Xylol und 200 ccm Br im direkten Sonnenlicht bei 90—150°; farblose Nadeln (aus A.), monokline Tafeln (aus Chlf.), F. 107°, ll. in Bzl., Eg. und Chlf., schwieriger in Lg. — *Isophtalaldehyd*; aus ω-Tetrabrom-m-xylol und konz. H_2SO_4 oder besser Kaliumoxalat, wie oben; man vereinigt abdestillierten A. und wss. Destillat u. versetzt mit NH_3; dabei scheidet sich allmählich *Trialdehydohydrobenzamid*, $(CHO\cdot C_6H_4\cdot CH)_3N_2$, als weißes Pulver ab (Rk. auf Isophtalaldehyd), das durch Na_2SO_4 filtrierbar gemacht, durch Dest. mit verd. H_2SO_4 zerlegt wird. Der Aldehyd bildet farblose, seideglänzende Nadeln, F. 89,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ä. und Lg., wl. in W., mehr l. in verd. SS. und Alkalien. — *Dioxim*; F. 180°.

Terephtalaldehyd. Aus ω-Tetrabrom-p-xylol (vergl. HÖNIG, Monatshefte f. Chemie 9. 1150) und dem dreifachen Gewicht konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad; Kristalle (aus A.), mit Wasserdampf flüchtig, l. in Alkalilauge, wird aus dieser Lsg. schon durch schwache SS. gefällt. — Zur Darst. von ω-Tetrabrom-p-xylol (vergl. HÖNIG, a. a. O.) erhitzt man besser nur bis 150° u. nur kurz auf 170°; mit konz. H_2SO_4 entsteht außer Terephtalaldehyd noch *Terephtalaldehydsäure*, weiße Nadeln, F. 246°, sublimierbar. (LIEBIGs Ann. **347**. 106—11. 28/5. Straßburg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

J. Thiele und **K. G. Falk**, *Über Kondensationsprodukte des o-Phtalaldehyds.* (Erste Mitteilung.) Bei Kondensationen mit o-Phtalaldehyd (Darst. s. vorsteh. Ref.) tritt fast immer B. von Ringen ein, nur die PERKINsche Rk. mit Essigsäure führt zu o-Phenylendiakrylsäure, $C_6H_4(CH:CHCO_2H)_2$, u. die Einw. von Phenylhydrazin unter geeigneten Bedingungen zu einem Dihydrazon. Die Kondensation mit Aceton führt zu β-Acetylhydrindon oder Acetyloxyinden, die mit Acetophenon entsprechend zu β-Benzoylhydrindon (Benzoyloxyinden):

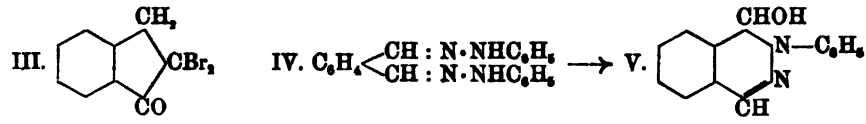


o-Phenylendiamin kondensiert sich mit Phtalaldehyd zu o-Benzylenbenzimidazol;

aus diesem entsteht bei vorsichtiger Oxydation Benzoylenbenzimidazol und daraus durch SS. oder Alkalien Phenylbenzimidazolcarbonsäure. Identisch mit letzterer ist das von ANDERLINI (Gaz. chim. ital. **24**. I. 145) und von R. MEYER (LIEBIGs Ann. **327**. 41) dargestellte *Phtalyl-o-phenylendiamin*. — Die von MÜNCHMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 509) als *Dioxim* beschriebene Verb. ist identisch mit dem *Phtalimidoxim*.

Experimenteller Teil. *o-Phenylendiakrylsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$; aus 3 g Phtalaldehyd, 5 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid bei 3-stdg. Erhitzen auf 140—150°. F. über 285°. — *β-Acetyl-α-hydrindon* (*β-Acetyl-α-oxyinden*), $C_{11}H_{10}O_2$ (II. oder dessen Ketoformel); man löst 10 g Phtalaldehyd und 11,2 g Aceton in 1 l W. und versetzt langsam unter Schütteln mit 9 g Kali in 100 ccm W.; statt vom reinen o-Phtalaldehyd kann man auch von der bei seiner Darst. erhaltenen rohen, von A. befreiten und nahezu neutralisierten Lsg. ausgehen; hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol, Aceton oder Lg.), F. 76—76,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., NH_3 u. Soda; die Lsg. in Methylalkohol wird von $FeCl_3$ tiefrot gefärbt, W. macht die Farbe violett bis blau. — *Phenylhydrason*, $C_{17}H_{16}ON_2$; gelbe Nadeln oder Blätter (aus Aceton), F. 169—170°, l. in Methylalkohol; die methylalkoh. Lsg. gibt mit etwas HCl das *Pyrasol* $C_{17}H_{14}N_2$, farblose Prismen (aus verd. Methylalkohol), F. 84°, unl. in W. — *Benzoylhydrindon* (*β-Benzoyl-α-oxyinden*), $C_{16}H_{12}O_2$; zur Darst. wandelt man 300 g Tetrabrom-o-xylol in Phtalaldehyd um, destilliert, nachdem alles gelöst ist, 1700 ccm ab, neutralisiert fast mit Kali, setzt 120 g Acetophenon und 75 g Kali in 200 ccm W. zu, filtriert am nächsten Tag und säuert mit starker HCl an. — Gelbe Tafeln (aus Aceton) oder hellgelbe Nadeln (aus PAe.), F. 98,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg. u. Alkalien; die Lsg. in Aceton oder Methylalkohol wird von $FeCl_3$ tief grün gefärbt; mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht das *Pyrasol* $C_{22}H_{16}N_2$, rötliche Nadeln (aus A.), F. 174°. — Aus Acetyl- wie aus Benzoylhydrindon, gelöst in Alkali, entsteht in der stets alkal. gehaltenen Fl. mit Br *β,β-Dibromhydrindon*, $C_9H_6OBr_2$ (III.); Kristalle (aus A.).

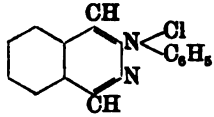
Diphenylhydrason des o-Phtalaldehyds, $C_{20}H_{16}N_4$ (IV.); aus 1 g o-Phtalaldehyd, 1,5 g Phenylhydrazin und 5 g Alkohol; goldgelbe Nädelchen (aus A.), F. 190—191°, ll. in Aceton, Eg., Bzl., Essigester, l. in A., Methylalkohol oder Ä., unl. in Lg.; kocht man 5 g davon mit 200 ccm stark verd. HCl 20 Minuten lang, so entsteht *1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin*, $C_{14}H_{12}ON_2$ (V.); man erhält es auch, wenn man

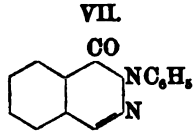


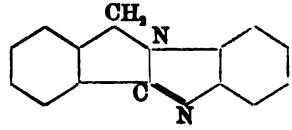
gleiche Moleküle o-Phtalaldehyd und salzsaures Phenylhydrazin im 25-fachen Gewicht W. auf dem Wasserbad erhitzt; farblose Kristalle (aus Bzl.), F. 128—129°, ll. in Säuren und organischen Lösungsmitteln. — *Methyläther*, $C_{15}H_{14}ON_2$; entsteht beim Umkristallisieren des Oxyphtalazins aus Methylalkohol; weiße Körner, F. 59 bis 60°. — *Äthyläther*, $C_{16}H_{16}ON_2$; aus dem Oxyphtalazin oder dessen Methyläther durch Kochen mit A.; farblose Körner, F. 96—97°. Beide Äther lösen sich in Säuren; die Lsg. gibt mit Soda wieder Dihydrophenyloxyphtalazin. — *Phenylphtalazoniumchlorid* (VI.); aus 1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin oder einem seiner Äther in Bzl. und trockner HCl; beim Äthyläther entsteht wahrscheinlich zuerst ein Additionsprod. von HCl, das dann in kristallinisches Chlorid übergeht. — Weiße Nadeln (aus Aceton + Bzl.), F. 106—107°, ll. in W. mit saurer Rk. — $C_{14}H_{11}N_2Cl_4Au$; gelbe Nädelchen, F. 181°, swl. — $C_{28}H_{22}N_4Cl_6Pt$; orangerote Kristalle, F. 224 bis 225°. — *Phenylphtalazon, Anhydrid der Phenylhydrazinphtalaldehydsäure*, $C_{14}H_{10}ON_2$

(VII.); aus 1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin oder dessen Äthern und verd. sodaalkal Permanganatlsg. Feine Nadeln (aus W.), F. 106°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln.

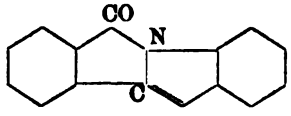
Erhitzt man 4 g o-Phtalaldehyd, gelöst in 300 ccm h. W., mit 5,4 g salzsaurem o-Phenylendiamin in 100 ccm h. W. 15 Min. lang, so erhält man *o-Benzylenbenzimidazol*, $C_{14}H_{10}N_2$ (VIII.); Nadeln (aus Bzl.), F. 210°, ll. in organ. Lösungs-

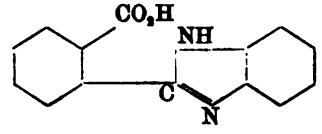
VI. 

VII. 

VIII. 

mitteln außer Lg. u. PAe. — Dessen Salze zerfallen schon mit W. teilweise. — HCl-Salz; farblose Nadeln; swl. in k. W.; swl. in verd. HCl. — Sulfat; Blättchen, wl. — $C_{28}H_{22}N_4Cl_6Pt$; gelbe Kristalle. — o-Benzylenbenzimidazol, versetzt mit verd. H_2SO_4 bis zur Lsg. oder besser suspendiert in Eg., gibt mit $KMnO_4$ *Benzoylenbenzimidazol*, $C_{14}H_8ON_2$ (IX.); gelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 211—212°, sublimierbar, zwl. in k. Alkohol, l. in Aceton oder Benzol, swl. in k., verd. Mineralsäuren, unl. in k., verd. Sodalösung; gibt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien (vorteilhaft Soda) *Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure* (X.); entsteht auch neben

IX. 

X. 

Benzoylenbenzimidazol aus o-Benzylenbenzimidazol u. $KMnO_4$; weißer Nd., F. 273°, kaum l. in W., leichter l., besonders in der Wärme bei Ggw. von Mineralsäuren, ll. in Soda und NH_3. — *Äthylester*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$; aus der S., absol. A. und H_2SO_4; Blättchen (aus verd. A.), F. 163—164°, ll. in verd. Mineralsäuren. — $C_{32}H_{30}O_4N_4Cl_6Pt$; gelber Nd. — *o-Benzylentolimidazol*, $C_{15}H_{12}N_2$; man erwärmt 2 g o-Phtalaldehyd, 3 g salzsaures o-Toluylendiamin und 300 ccm W. auf dem Wasserbade; farblose Kristalle (aus Bzl.), F. 192—193°; ll. in organischen Lösungsmitteln außer Ä., Lg. und PAe.; die salzsaure Lsg. wird durch Natriumacetat gefällt. — $C_{30}H_{26}N_4Cl_6Pt$; gelber Nd. (LIEBIGs Ann. **347**. 112—31. 28/5. Straßburg. Chem. Inst. der Univ.)

BLOCH.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure.* H. GOLDSCHMIDT hatte bei Verss. über den gleichen Gegenstand bisweilen ein Sinken der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet u. auf den Einfluß des bei der Veresterung gebildeten W. zurückgeführt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3218; C. **1896**. I. 412 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2209; C. **1896**. II. 820). Vf. beobachtete bei seinen Verss. einen ausgeprägteren Gang der Konstanten und erhebliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen HCl-Konzentration u. Rk.-Geschwindigkeit. Er unternahm es daher, die Größe der Einflüsse der verschiedenen Faktoren aufzusuchen. Er konnte hierbei GOLDSCHMIDTs Ansicht über die Ursache des Ganges der Konstanten bestätigen, die in der Änderung des Mediums durch das bei der Rk. entstehende W. zu suchen ist. Andere Ursachen konnten Verseifung des Esters oder Chloräthylbildung sein. Um über den Einfluß des W. klarere Vorstellungen zu gewinnen, machte Vf. Verss. mit absol. u. mit wasserhaltigem A. Er ermittelte hierbei, daß in wasserhaltigem A. die Geschwindigkeitskonstante stärker anwächst als die HCl-Konzentration. Für die Abhängigkeit der

Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der HCl-Konzentration wurde die allgemeine Gleichung:

$$\frac{1}{k} = 5{,}78 + \frac{13{,}24}{c} + \left(-35{,}36 + \frac{59{,}26}{c} - \frac{4{,}772}{c^2} + \frac{1{,}707}{c^3}\right)w +$$
$$\left(16{,}98 - \frac{24{,}80}{c} + \frac{38{,}35}{c^2} - \frac{3{,}679}{c^3}\right)w^2$$

ermittelt.

Sie gilt für Wassergehalte w zwischen 0,02—2,25, sowie für HCl c = 0,15 bis 0,8 Mol. im l, ferner für $^1/_5$-n. HCl auch bis w = 6, wie Proberechnungen bestätigten. Für GOLDSCHMIDTs Verss. mit wasserhaltigem A. ist die Formel nicht zu gebrauchen. Sonst liefs sie sich aber noch durch Rechnung mit einer integrierten Geschwindigkeitsgleichung in Fällen, wo der Wassergehalt als konstant nicht betrachtet werden kann, bestätigen.

In absol. alkoh. Lsg. erhält man kleinere Konstanten, wenn man die alkoh. HCl nicht unter Eiskühlung, sondern ohne Ableitung der Wärme vornimmt, für wasserreicheren A. verschwindet dieser Einfluſs.

Setzt man den reagierenden Stoffen ferner von vornherein Benzoesäureäthylester hinzu, so wird die Veresterung der Benzoesäure verlangsamt. Wenn c (Konzentration HCl in Molen im l) $> A + E$ (E = Konzentration des Esters im gleichen Maſs, A der HCl), tritt der Einfluſs des Esters fast völlig zurück. Bei ca. 0,3-n. HCl und $c < A + E$ ist seine verzögernde Wrkg. = ca. $^1/_{10}$ der des W. Einen ähnlichen, vom Vf. vorläufig als katalytisch bezeichneten Einfluſs übt die Benzoesäure aus.

Das Absinken der Konstanten bei langer Versuchsdauer beruht wahrscheinlich auf durch Verdunstung hervorgebrachten Versuchsfehlern. In sehr wasserreichem A. kann bei weit vorgeschrittener Rk. ein Absinken der Konstanten auch durch Verseifung hervorgerufen werden. Die von GOLDSCHMIDT angegebene Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und HCl-Konzentration trifft nur in absol. A. (99,85 Gewichtsprozente) und darüber zu. (Monatshefte f. Chemie **27**. 543—600. 21/7. [26/4.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. A. Weermann und **W. J. A. Jongkees**, *Über die Wirkung von Natriumhypochlorit und von Brom und Natriumalkoholat auf Hydrozimtsäureamid.* Das *Hydrozimtsäureamid* wird beim Einleiten von NH_3-Gas in geschmolzene Hydrozimtsäure bei 180—200° erhalten. F. 99°. Führt man 1 Mol. des Amids in die berechnete Menge Na-Hypochlorit (50 g aktives Cl im Liter; 1 NaOCl auf $^1/_2$ NaOH) ein, so löst es sich langsam, u. bald beginnen sich Kristalle von *symm. β-Diphenyläthylharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2O$, abzuscheiden, aus A. zierliche glänzende Tafeln, F. 138°. Enthält die Na-Hypochloritlsg. mehr als 1 Mol. NaOH auf 1 NaOCl, und erwärmt man auf 80°, so scheidet sich das *Amin* $C_8H_{11}N$ als ein gelbes Öl ab. Nach Dest. farblos, Kp. 198°. Der symm. β-Diphenylharnstoff ist als Zwischenprod. aufzufassen bei der schon von HOFMANN, HOOGEWERFF u. VAN DORP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2740; Rec. trav. chim. Pays-Bas **5**. 252) beobachteten Umwandlung von Hydrozimtsäureamid in *β-Phenyläthylamin* und bildet sich nach folgendem Reaktionsschema:

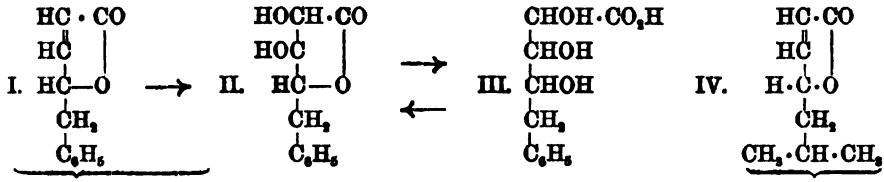
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CONH_2 + NaOCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(ONa):NCl + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(ONa):NCl \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(ONa)Cl,$$
$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(ONa)Cl + NaOH + H_2O =$$
$$(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CO + 2\,NaCl + NaHCO_3.$$

β-Phenyläthylaminameisensäureäthylester, $C_{10}H_{13}NO_2$. B. aus 18 g Hydrozimt-

säureamid in 75 g absol. CH_3OH, wenn man auf einmal 6 g Na in 150 g absol. CH_3OH u. 20 g Br zusetzt u. ¼ Stunde sd. läßt. Der A. wird dann abdestilliert, der Rückstand mit Ä. extrahiert. Aus PAe. Nädelchen, F. 30—31°. — *β-Phenyläthylaminameisensäureäthylester*, $C_{11}H_{15}NO_2$. B. wie vorher. Glänzende Schuppen, F. 34—35°. — *Benzylaminameisensäureäthylester*, $C_{10}H_{13}NO_2$. B. wie oben aus Phenylessigsäureamid. Glänzende Schuppen, F. 44°. — *Benzylaminameisensäuremethylester*, $C_9H_{11}NO_2$. Nädelchen, F. 64—65°. Mit HCl zersetzt es sich unter B. von Benzylamin.

In einer Anmerkung teilen Vff. mit, daß sie bei der Behandlung von Zimtsäureamid mit KOCl ein kristallisiertes Prod., F. 225—226°, erhalten haben, während NaOCl nach Versuchen von A. W. v. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2695) und ihren eigenen keine Rk. hervorruft. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 238—43. Juli 1906. [Juli 1905.] Leiden. Lab. de chimie org. de l'Univ.) LEIMBACH.

Johannes Thiele und **Wilhelm Wedemann**, *Über die Konstitution des Phenylangelikalaktons und des Isoktenlaktons*. Ungesättigte *γ-Laktone* sind bisher als Δ^2-ungesättigt angesehen worden. Die Vff. haben jetzt nachweisen können (vgl. auch LIEBIGs Ann. **319**. 146), daß Phenylangelikalakton u. Isoktenlakton der Δ^1-Reihe angehören, denn sie liefern mit $KMnO_4$ die für Δ^1-Crotonlaktone charakteristischen α,β-Dioxylaktone, welche sich in Salze der zugehörigen Trioxysäuren verwandeln und daraus zurückgewinnen lassen. Ihre Konstitution ist also sichergestellt:



Zweifellos ist auch *Isoheptenlakton* ein Δ^1-Crotonlakton.

Experimenteller Teil. *Phenylangelikalakton* (I.); man kocht das Dibromid der Hydrocinnamenylakrylsäure, in A. gel., mit etwas mehr als 2 Mol. trockenem Natriumacetat 6 Stunden lang und gießt in eiskalte Sodalsg. Reduziert Permanganat und ammoniakalisch-alkal. Silberlösung sofort. — *Phenyldioxyvalerolakton*, $C_{11}H_{12}O_4$ (II.); man rührt 5 g Phenylangelikalakton, gel. in 200 ccm A., mit 25% mehr als der berechneten Menge 2½%ig. $KMnO_4$-Lsg., der $MgSO_4$ zugesetzt ist, bei einer —2° nicht übersteigenden Temperatur. — Nädelchen (aus Chlf.), F. 124°, l. in h. W., A., Ä., Essigester und Aceton, unl. in PAe. — *Diacetat*, $C_{15}H_{16}O_6$; aus dem Dioxyvalerolakton u. Acetylchlorid; dickes Öl. — *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{25}H_{18}O_{10}N_2$; aus Phenyldioxyvalerolakton, gel. in wenig trockenem Aceton und Pyridin und p-Nitrobenzoylchlorid; weiße Nadeln (aus Toluol + PAe.), F. 130°. — *Phenyltrioxyvaleriansäure*, $C_{11}H_{14}O_5$ (III.); das Ba-Salz entsteht aus Phenyldioxyvalerolakton bei ¾stdg. Kochen mit Barytwasser. — Ba-Salz, perlmutterglänzende Blättchen (aus W. + A.). — $C_{11}H_{13}O_5Ag$; weißer, amorpher Nd., zers. sich beim Umkristallisieren oder im Licht. Aus den Salzen wird beim Ansäuern mit verd. HCl das Phenyldioxyvalerolakton zurückgebildet.

Isoktensäuredibromid, $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus 10 g trockener Isoktensäure in 100 g Chlf. und 11 g Br in 100 g Chlf. im Sonnenlicht in der Kältemischung; Kristalle (aus PAe. oder Chlf. + Gasolin), F. 76°; sll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe. — *Isoktenlakton* (IV.); man kocht Isoktensäuredibromid mit etwas mehr als 2 Mol. entwässertem Natriumacetat in

absol. A. 6 Stunden lang; angenehm riechendes Öl; reduziert Permanganat und ammoniakalisch-alkal. Silberlösung momentan. — *α,β-Dioxy-γ-isobutylbutyrolakton*, $C_8H_{14}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH$; aus Isokten und $KMnO_4$ wie bei der

Oxydation von Phenylangelikalakton; Nadeln, F. 124°, wl. in k. W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln (außer PAe.), die k., wss. Lsg. reagiert neutral. — *Di-p-nitrobensoat*, $C_{22}H_{20}O_{10}N_2$; Darst. wie beim p-Nitrobenzoesäureester des Phenyldioxyvalerolaktons; F. 147°. — *3-Isobutyl-1,2,3-trioxybuttersäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2H$; das Ba-Salz und daraus das Ag-Salz werden wie die Salze der Phenyltrioxyvaleriansäure gewonnen und haben gleiche Eigenschaften, doch ist das Ag-Salz, $C_8H_{15}O_5Ag$, etwas zersetzlicher. Die aus den Salzen frei gemachte S. geht wieder in das Dioxylakton zurück. (LIEBIGs Ann. **347**. 132—39. 28/5. Straßburg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Tibor Széki, *Über einige Derivate des Asarons.* Durch Eintragen von Na in seine sd., alkoh. Lsg. geht das *Asaron*, $(CH_3O)_3^{2,4,5}C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, in *Dihydroasaron* (*1-Proyl-2,4,5-trimethoxybensol*), $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, über; schwach aromatisch riechendes Öl; Kp_{40}. 185—188°, Kp_{750}. 260—270°; mischbar mit A., Ä., Bzl., Eg. — *Asarondibromid*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, in CS_2 dargestellt; hellgelbe, sehr veränderliche Kristalle; F. 83°; spaltet beim Kochen mit Na-Äthylatlsg. NaBr ab, das schmierige, unangenehm riechende Prod. war aber nicht zu reinigen. — Die Oxydation des Asarons mit HgO + J in gekühltem A. nach BOUGAULT führte zum *α-2,4,5-Trimethoxyphenylpropionaldehyd*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, der — über die Bisulfitverb. gereinigt — als ein bei 275° sd. Öl erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2419—21. 21/7. [22/6.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. F.-J.-Univ.) STELZNER.

Tibor Széki, *Diisoapiol, Diisoeugenolmethyläther und Diasaron.* Aus Arbeiten von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2870), sowie ANGELI und MOLE (Gaz. chim. ital. **24**. II. 127) ist bekannt, daß Isoeugenol und Isosafrol sich beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Mineralsäuren in dimolekulare Prodd. umwandeln, die wahrscheinlich Cyklobutanderivate sind. Auch aus den folgenden Arylpropenen: *Isoapiol*, $(CH_3O)_3(CH_2O_2:)C_6H \cdot CH : CH \cdot CH_3$, *Isoeugenolmethyläther*, $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, und *Asaron*, $(CH_3O)_3^{2,4,5}C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, wurden ll., gegen Brom indifferente Polymerisationsprodd. gewonnen, deren Auffassung als Cyklobutanabkömmlinge mit dem Molekulargewicht der Verbb. im Einklang steht. — Zur Darst. des *Diisoapiols*, $C_{24}H_{28}O_8$, wurde eine äth. Isoapiollsg. mit HCl-Gas gesättigt, nach 24 Stdn. der Ä. verdampft und der noch chlorhaltige Rückstand im Rohr 1½ Stde. auf 200° erhitzt. Kristalle aus A.; F. 97°. — Eine mit HCl gesättigte äth. Isoeugenolmethylätherlsg. hinterließ einen hellgelben Sirup, der bei mehrmaligem Behandeln mit W. allmählich wachsartig erstarrte. Aus wenig A. + PAe. schied sich der *Diisoeugenolmethyläther*, $C_{22}H_{26}O_4$, in Nädelchen vom F. 106° ab. — Das Asaron verwandelte sich mit äth. HCl in eine schmutzig-violette, nur teilweise kristallinische M., die beim Verreiben mit wenig A. das *Diasaron*, $C_{24}H_{32}O_6$, zurückließ. Nadeln aus wenig A.; F. 100°. — Manchmal bildeten sich bei Darst. dieser Verb. auch bei 96° schm. Kristalle, die leicht Brom addieren und wahrscheinlich das *symm. Di-2,4,5-trimethoxyphenyläthylen*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2422—24. 21/7. [22/6.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. F.-J.-Univ.) STELZNER.

Arthur William Crossley und **James Stuart Hills**, *Darstellung aromatischer Verbindungen aus der hydroaromatischen Reihe. II. Teil. Die Einwirkung von*

Phosphorpentachlorid auf Trimethyldihydroresorcin. Bei der Einw. von PCl_5 auf Trimethyldihydroresorcin entstehen zwei Substanzen, nämlich *3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{3,4}$-dihydrobenzol* u. *3,5-Dichlor-1,2,6-trimethylbenzol*. Letzteres liefert bei der Oxydation *3,5-Dichlorhemimellitsäure*. Man versetzt 30 g Trimethyldihydroresorcin in 80 g Chlf. allmählich mit 84 g PCl_5, erhitzt 5 Stdn. u. gießt in 500 ccm W. Das mit Ä. extrahierte Prod. wird fraktioniert destilliert. — *3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{3,4}$-dihydrobenzol*, $C_9H_{12}Cl_2$ (I.). Öl. Kp_{23}. 118—119°. Riecht kampferartig. Setzt man zu einer Lsg. dieser Verb. Brom, bis eben ein Überschuß merkbar ist, so entsteht das unten beschriebene Dichlortrimethylbenzol. Mit einem großen Überschuß von Brom entsteht Dichlorbromtrimethylbenzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht ein Gemisch von *Dimethylmalonsäure* und *as-Dimethylbernsteinsäure*. — *3,5-Dichlor-1,2,6-trimethylbenzol*, $C_9H_{10}Cl_2$ (II.). Scheidet sich teilweise aus dem

I. $(CH_3)_2 \cdot C\langle \begin{matrix} C(CH_3) : CCl \\ CH_2 — CCl \end{matrix} \rangle CH$ II. $CH_3 \cdot C\langle \begin{matrix} C(CH_3) = CCl \\ C(CH_3) — CCl \end{matrix} \rangle CH$

Rohprod. (s. oben), teilweise aus den höher siedenden Fraktionen kristallinisch aus. Nadeln aus Methylalkohol. F. 76,5°; ll. in Chlf., Bzl. Liefert in Chlf. mit Brom und einer Spur Eisen *3,5-Dichlor-4-brom-1,2,6-trimethylbenzol*, $C_9H_9Cl_2Br$. Nadeln aus absol. A. F. 222—223°; ll. in Chlf. Löst man Dichlortrimethylbenzol in Chlf., setzt etwas Eisen zu und leitet Chlor ein, so erhält man *3,4,5-Trichlor-1,2,6-trimethylbenzol*, $C_9H_9Cl_3$. Nadeln aus A. F. 217—218°; ll. in Bzl. u. Chlf. Versetzt man ein Gemisch von 2 g Dichlortrimethylbenzol und 15 ccm Eg. tropfenweise mit 16 ccm rauchender HNO_3, so entsteht ebenfalls 3,4,5-Trichlor-1,2,6-trimethylbenzol, das sich ausscheidet, und daneben in geringer Menge *3,5-Dichlor-4-nitro-1,2,6-trimethylbenzol*, $C_9H_9O_2NCl_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 175—176°; ll. in Bzl. u. Chlf.

Oxydiert man Dichlortrimethylbenzol durch sechsstündiges Erhitzen von je 2 g mit 16 ccm HNO_3 (D. 1,15) im Rohr auf 180°, so erhält man *Dichlorhemimellitsäure* (*3,5-Dichlorbenzol-1,2,6-tricarbonsäure*), $C_9H_4O_6Cl_2$. Farblose Nadeln aus HCl. F. 226 bis 227° nach vorherigem Erweichen. Hexagonale Platten aus W. beim Verdunsten; unl. in Bzl. und Chlf.; ll. in W., A. und Ä. — $C_9HO_6Cl_2Ag_3$. Weißer, käsiger Nd. — *Anhydrid*, $C_9H_2O_5Cl_2$, entsteht beim kurzen Erhitzen der S. auf 240°. Feine Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 227—228°; ll. in W.; l. in A.; unl. in Bzl. u. Chlf. — *Imid*, $C_9H_3O_4NCl_2$, entsteht beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid. Mkr. Kristalle aus W. F. 253—254°. — *Trimethylester*, $C_{12}H_{10}O_6Cl_2$. Aus dem Ag-Salz und CH_3J in Bzl. Rhomboeder aus PAe. F. 62—63°; unl. in k. W.; ll. in Chlf. Aus dem Anhydrid mit Methylalkohol entsteht in kleiner Menge der *Monomethylester*, $C_{10}H_6O_6Cl_2$. Nadeln aus W. F. 141—142°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 144—45. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 875—86. Juni. Pharmaceut. Soc. Research Lab.) POSNER.

P. Freundler, *Untersuchungen in der Cyklohexanreihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1905**. II. 1429; **1906**. I. 934.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Reinigung des rohen *Cyklohexanols* durch Auflösen des Rohprod. in Ä. und Ausschütteln der Lsg. nacheinander mit ziemlich konz. Kalilauge und $NaHSO_3$-Lsg. beobachtete Vf., daß einige Tropfen der gereinigten äth. Lsg. beim Verdunsten auf einem Uhrglas anfangs keinen, nach einiger Zeit aber einen deutlichen Phenolgeruch zu erkennen gaben. Diese Erscheinung fand ihre Erklärung in der Löslichkeit des Phenolnatriums in der äth. Cyklohexanollsg. Beim Verdunsten der Lsg. tritt ein Phenolgeruch demnach erst dann ein, wenn das Phenolnatrium durch die Feuchtigkeit u. CO_2 der Luft zers. worden ist. — *Jodcyklohexan*, Kp_{30}. 80—81°. — *Cyklohexylmalonsäureester*, $C_6H_{11} \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, durch Auflösen von 13,5 g Na in einem Gemisch von 97 g Malonester und 150 g Xylol u. 20-stdg.

Erhitzen dieser Lsg. mit 125 g Jodcyklohexan auf 140—150°, Fl. von schwachem Geruch, Kp_{20}. 148—155°, unl. in W. — *Hexahydrobenzyljodid*, $C_7H_{13}J$, ziemlich bewegliche Fl., Kp_{12-13}. 88—89°, Kp_{19}. 97—99° unter geringer Bräunung. — *Dicyklohexyläthan*, $C_{14}H_{26}$, etwas dickliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp_{20}. 145—150°. — Bei der Kondensation von Essigester mit der Mg-Verb. des etwas Hexahydrobenzylalkohol enthaltenden Hexahydrobenzylbromids entstand eine geringe Menge des *tertiären Alkohols* $(C_6H_{11}\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_3$, Kp_{45}. 202—205°, der beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 140—150° einen ungesättigten KW-stoff vom Kp_{12-13}. 143—147° lieferte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 539—51. 5—20/6.)

DÜSTERBEHN.

A. Kötz u. A. Michels, *Synthesen mit Carbonestern cyklischer Ketone.* II. *Synthese des m-Menthanon-2 und des m-Menthanon-4 aus Methyl-1-cyklohexanon-2 und Methyl-1-cyklohexanon-4.* Die Vff. haben die beiden bisher nicht bekannten m-Menthanone mit der CO-Gruppe in Stellung 2 u. 4 im Anschluſs an die Synthese des p-Menthanon-3 von KÖTZ und HESSE (LIEBIGs Ann. **342**. 306; C. **1905**. II. 1791) aus Oxalester und den entsprechenden Methylhexanonen dargestellt. Bei dieser Rk. entstehen zuerst *Methyl-1-cyklohexanon-2-oxalsäureäthylester-3* (I.), *Methyl-1-cyklo-*

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CO \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CH_2-\!\!-\!\!-CHCO\cdot COO\cdot C_2H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CO-\!\!-\!\!-CHCOCOOC_2H_5 \end{array}$$

hexanon-4-oxalsäureäthylester-3 (II.), welche durch CO-Abspaltung übergehen in *Methyl-1-cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-3* (III.), Kp_{12}. 115°, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, F. 140°, bezw. *Methyl-1-cyklohexanon-4-carbonsäureäthylester-3* (IV.), Kp_{10}. 110°. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, F. 134°. — Aus diesen erhält man mit

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CO \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CH_2-\!\!-\!\!-CHCOOR \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CO-\!\!-\!\!-CHCOOR \end{array}$$

Natriumäthylat und Isopropyljodid: *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-3*, Kp_{10}. 128°; das Semicarbazon entsteht langsam; sowie den *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-4-carbonsäureäthylester-3*, Kp_{10}. 125—127°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}O_3N_3$, F. 130°. — Durch Verseifen und CO_2-Abspaltung entstehen daraus

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CO \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CH_2-\!\!-\!\!-CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \qquad \text{VI.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CO-\!\!-\!\!-CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-2 (*m-Menthanon-2*) (V.), $C_{10}H_{18}O$, Kp_{10}. 82°, D^{15}. 0,9128, u. *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-4* (*m-Menthanon-4*) (VI.), $C_{10}H_{18}O$, Kp. 195°, D^{15}. 0,8914. *Oxim*, $C_{10}H_{19}ON$, F. 105°. (LIEBIGs Ann. **348**. 91—96. 27/7. [28/3.] Göttingen. Univ.-Lab.)

FRANZ.

A. Kötz u. G. Kayser, *Synthesen mit Carbonestern cyklischer Ketone.* III. *Zweikernige Systeme mit indirekt verbundenen Secheringen.* Die Vff. synthetisieren mit Hilfe des *Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4* eine Reihe von zweikernigen Systemen, in denen ein Benzolkern mit einem hydrierten oder zwei hydrierte Kerne indirekt verbunden sind, da solche Verbb. nur wenig bekannt sind. Die Rkk. verlaufen so, daſs das H in Stellung 4 durch Einw. von Halogenderivaten u. Natriumäthylat substituiert wird. — *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4*, $C_{17}H_{22}O_3$, Öl, Kp_{12}. 194°. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{25}O_3N_3$, F. 169°. Der Ester gibt durch Verseifen und CO_2-Abspaltung mittels methylalkoh. KOH *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanon-3:*

$$C_{14}H_{18}O = \begin{array}{l} CH(CH_3)-CH_2-CO \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CH_2-\!\!-\!\!-CH-CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Öl, Kp_{10}. 166°. *Semicarbason*, $C_{15}H_{21}ON_3$, F. 172°. *Oxim*, $C_{14}H_{19}ON$, F. 139°. — *Methyl-1-p-nitrobenzyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4*, $C_{17}H_{21}O_5N$; goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 90,5°. Analoge Verss. mit Äthylenbromid u. Bromacetophenon ergaben keine Resultate.

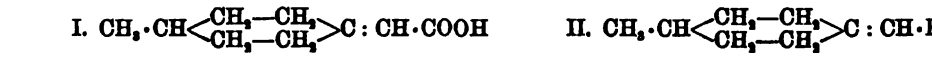
An Stelle des zu erwartenden Dimethyl-1,1'-methylen-4-dicyklohexanon-3,3'-dicarbonsäureester-4,4' (aus 2 Mol. Methylenhexanoncarbonsäureester und 1 Mol. Methylenjodid) entsteht das durch die Einw. des Natriumäthylats gebildete Aufspaltungsprod. desselben: *Dimethyl-β,β'-undekantetracarbonsäureäthylester-α,α'-ε,ε'*, $C_{25}H_{44}O_8$. Dickfl. Öl, Kp_{16}. 253°. — *Dimethyl-1,1'-trimethylen-4-dicyklohexanon-3'3'-dicarbonsäureäthylester-4,4'* (aus 2 Mol. Ester u. 1 Mol. Trimethylenbromid), $C_{28}H_{36}O_6$, Öl, Kp_{16}. 257—263°. Durch Verseifen und CO_2-Abspaltung wird *Dimethyl-1,1'-trimethylen-4-dicyklohexanon-3,3'* gebildet:

Öl, Kp. 204° (?). *Semicarbason*, $C_{19}H_{34}O_2N_6$; F. 107°. Der Carbonsäureester läßt sich durch Natriumäthylat ebenfalls aufspalten zu *Dimethyl-β,β'-tridekantetracarbonsäureester-α,α'-ε,ε'*, $C_{27}H_{48}O_8$. Öl; Kp_{14}. 287—294°. (LIEBIGs Ann. **348**. 97—110. 27/7. [28/3.] Göttingen. Univ.-Lab.) FRANZ.

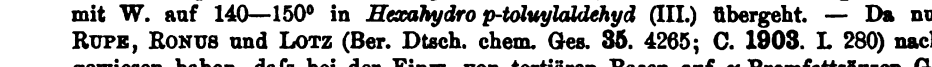
Arthur Kötz, *αγ-Diketocarbonsäureester der Cyklopentan- und Bicyklo-[0,1,3-]hexangruppe.* (Mitbearbeitet von **A. Bieber** u. **P. Schüler**.) Die durch Kondensation von Ketonen der Cyklopentanreihe mit Oxalester entstehenden Ketonoxalester werden wie die Derivate der Cyklohexanone durch NaOH in Keton u. Oxalsäure gespalten, sind dagegen beim Erhitzen im Vakuum sehr beständig, sie spalten kein CO ab. Beim starken Erhitzen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zerfallen sie in das Keton u. die Zersetzungsprodd. des Oxalesters (nebenbei entsteht etwas Ketoncarbonsäureester?). Durch diese Rk. kann man feststellen, ob eine CO-Gruppe im Fünf- oder Sechsring steht. Untersucht wurden Cyklopentanon, Thujon u. Isothujon. — *Cyklopentanon-2-oxalsäureester-1* (aus Cyklopentanon, Natriumäthylat und Äthyloxalat in absol. A.), $C_9H_{12}O_4$; Öl, Kp_{14}. 138—139°. $FeCl_3$ gibt Braunfärbung; der Ester läßt sich in saurer Lsg. nicht verseifen, gibt in alkal. Lsg. Oxalsäure. Kochen unter gewöhnlichem Druck bewirkt Verharzung, Erhitzen im Rohr auf 150° verändert nicht. — *Dimethyl-1,5-isopropyl-4-cyklopenten-5-on-2-oxalsäureester-3* (*Isothujonoxalester*), $C_{14}H_{20}O_4$, Kp_{11}. 182—184°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht Isothujon, eine kleine Menge (Kp_{11}. 169°; durch $FeCl_3$ blaugefärbt) ist *Isothujoncarbonester* (?), $C_{13}H_{20}O_3$. *Semicarbason des Isothujonoxalesters*, $C_{15}H_{23}O_4N_3$; F. 168—169°. — *Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0,1,3-]hexanon-3-oxalester-4* (*Thujonoxalester*), $C_{14}H_{20}O_4$. Öl, Kp_{11}. 168—170°. *Semicarbason*, $C_{15}H_{23}O_4N_3$, F. 156 bis 157°. Der Ester gibt beim Kochen mit Anilin Oxanilid und Thujon. Bei der Dest. verhält er sich wie die Iso-Verb.: es entsteht Thujon, nebenbei etwas *Thujoncarbonester* (?), $C_{13}H_{20}O_3$, Kp_{11}. 140—150°; mit $FeCl_3$ violette Färbung. Die Darst. der Thujonoxalsäure gelang nicht. (LIEBIGs Ann. **348**. 111—19. 27/7. [28/3.] Göttingen. Univ.-Lab.) FRANZ.

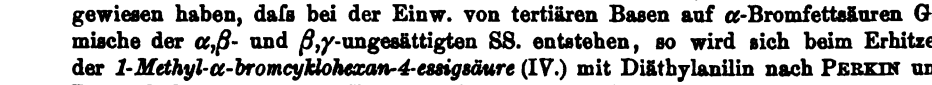
W. Marckwald und **R. Meth**, *Über die 1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure.* Zu Gunsten der von ihnen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171. 2035; C. **1906**. I. 1421; II. 237) für diese S. befürworteten Formel I. führen Vff. noch folgende Tatsache an: Die Dibromide α,β-ungesättigter SS. spalten beim Kochen mit Sodalsg. CO_2 und HBr ab und gehen in bromierte KW-stoffe, R·CH : CH·Br, über; so erhält man beim Zufügen von Bromwasser zu einer Na_2CO_3-Lsg. der *Zimtsäure* reich-

liche Mengen *ω-Bromstyrol*. — Auf ganz dem gleichen Wege, und zwar ebenfalls schon in der Kälte, konnten Vff. ihre S. in *1-Methyl-4-brommethylencyklohexan* (II.)



überführen. Die Konstitution dieser inzwischen auch schon von WALLACH (vgl. S. 599 u. folg.) erhaltenen Verb. ergibt sich daraus, daſs letztere bei 3-stdg. Erhitzen mit W. auf 140—150° in *Hexahydro p-toluylaldehyd* (III.) übergeht. — Da nun RUPE, RONUS und LOTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4265; C. **1903**. I. 280) nachgewiesen haben, daſs bei der Einw. von tertiären Basen auf *α*-Bromfettsäuren Gemische der *α,β*- und *β,γ*-ungesättigten SS. entstehen, so wird sich beim Erhitzen der *1-Methyl-α-bromcyklohexan-4-essigsäure* (IV.) mit Diäthylanilin nach PERKIN und POPE (S. 236) der gleiche Vorgang abspielen; aus dem Prod. haben die Genannten nur ihre höher schm. und schwerer l. *1-Methylcyklohexen-(3)-yl-(4)-essigsäure* (V.) iso-





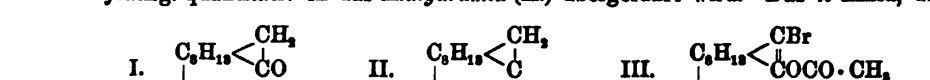
liert, die gleichzeitig entstandene, in allen Solvenzien sll. S. der Vff. vermutlich aber übersehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2404—5. 21/7. [2/7.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Hypolyt Trephiliew, *Eine Synthese des Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylesters*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 343—48. 4/7. — C. **1906**. II. 110.) v. ZAWIDZKI.

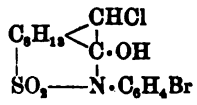
Thomas Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie. IV. Teil. Stereoisomere Halogenderivate des Kampfers*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. I. 1614.) Aus den Löslichkeitsbestst. lieſs sich das Mengenverhältnis der in Lsg. im Gleichgewicht befindlichen Isomeren $\alpha : \alpha'$ annähernd bestimmen. Gleichzeitig mit der Löslichkeitszunahme auf Zusatz einer Spur Alkali zeigt sich gewöhnlich eine Zunahme des Drehungsvermögens. Beim *α,β*-Dibromkampfer u. *α,β*-Chlorbromkampfer nimmt das Drehungsvermögen ab. Die Prodd. der Umlagerung sind also anscheinend linksdrehend. Aus den beobachteten Veränderungen läſst sich das Drehungsvermögen der *α'*-Verbb. in roher Annäherung bestimmen.

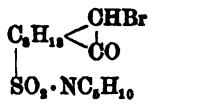
π,α,α'-Chlorbromnitrokampfer, $C_{10}H_{13}O_3NClBr$, entsteht durch Einw. von HNO_3 auf Chlorbromkampfer. Orthorhombische Kristalle. F. 138°. (J. Chem. Soc. London **89**. 1033—42. Juli. London. Westminster Training College.) POSNER.

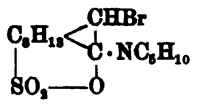
Thomas Martin Lowry und **Egbert H. Magson**, *Studien über dynamische Isomerie. V. Teil. Isomere Sulfonderivate des Kampfers*. Die Vff. messen die Löslichkeit einer Reihe von 20 Sulfonderivaten des Kampfers allein und in Ggw. einer Spur Alkali. Die gröſste Zahl der Verbb., die sich vom *α*-Bromkampfer und *α*-Chlorkampfer ableiten, zeigt eine ähnliche Löslichkeitszunahme, wie diese Verbb. selbst und ihre *β*- und *π*-Halogenderivate (s. vorstehendes Ref.). Beim *Kampfersulfonamid* (I.) resultierte bei Zusatz von Alkali eine Abnahme der Löslichkeit. Es wurde gefunden, daſs das Amid bei 20° in alkoh. Lsg. durch $^1/_{500}$-n. Natriumäthylatlsg. quantitativ in das *Anhydramid* (II.) übergeführt wird. Das *π*-Amid, das



sich vom α-Bromkampfer ableitet, konnte nicht in ein Anhydramid übergeführt werden, lieferte aber ein Acetylderivat, dessen Löslichkeit auf Zusatz von Alkali unverändert blieb und dem daher die Formel III. zuerteilt wurde. Die β-Sulfonanilide von α-Bromkampfer u. α-Chlorkampfer sind ll. in Alkali. Wahrscheinlich infolge ihrer sauren Eigenschaften zeigen die Anilide, denen z. B. die Formel IV. zukommt, keine Löslichkeitszunahme bei Zugabe einer Spur Alkali. Die früher (ARMSTRONG, LOWRY, J. Chem. Soc. London **81**. 1449; C. **1902**. II. 1464) bei den Kampfersulfopiperididen beobachtete Isomerie, wurde jetzt auch bei den α-Brompiperididen beobachtet. Beide Verbb., welche den Formeln V. u. VI. entsprechen,

IV. 

V. 

VI. 

zeigen eine Löslichkeitszunahme bei Zusatz von Alkali und existieren wahrscheinlich in zwei stereoisomeren Formen.

Acetyl-α-bromkampfer-π-sulfonamid, $C_{12}H_{18}O_4NBrS$ (III.). Entsteht beim Kochen von α-Bromkampfer-π-sulfonamid mit Essigsäureanhydrid und einer Spur H_2SO_4. Orthorhombische Kristalle vom F. 199°. — *α-Chlorkampfer-β-sulfonanilid.* Nadeln aus A. F. 97°. $[\alpha]_D = +79°$ in A. Wird durch Zinkstaub und Eg. zu Kampfersulfonanilid reduziert. — *α-Chlorkampfer-β-sulfo-p-bromanilid*, $C_{16}H_{19}O_3NClBrS$. Rechteckige Tafeln aus A. F. 115°. Liefert bei der Reduktion Kampfer-β-sulfo-p-bromanilid. — *α-Bromkampfer-β-sulfo-p-bromanilid*, $C_{16}H_{19}O_3NBr_2S$. Aus Bromkampfersulfochlorid und p-Bromanilin oder aus Bromkampfersulfanilid und Brom. F. 95°. — *Kampfer-β-sulfopiperidid* (Formel analog V.) früher (ARMSTRONG, LOWRY, l. c.) als Isokampfersulfopiperidid beschrieben. F. 56°. — *Kampfer-β-sulfopiperidolakton* (Formel analog VI.) früher (l. c.) als Kampfersulfopiperidid beschrieben. F. 140°. — *α-Bromkampfer-β-sulfopiperidid*, $C_{15}H_{24}O_3NBrS$ (V.). Orthorhombische Prismen aus A. F. 75°. — *α-Bromkampfer-β-sulfopiperidolakton* (VI.). Früher als α-Bromkampfer-β-sulfopiperidid beschrieben. F. 123°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 145. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 1042—53. Juli. London. Westminster Training College.) POSNER.

J. Bredt, *Untersuchungen über die Konstitution des Kampfers und seiner Derivate.* 9. Abhandlung. *Über die Elektroreduktion der Kampfocarbonsäure zu Borneolcarbonsäure und über Dehydroborneolcarbonsäure*, mitbearbeitet von **Karl Burkheiser**. Die Reduktion der Kampfocarbonsäure zur entsprechenden Oxy-(Borneol-)carbonsäure ist zwar mehrfach versucht worden, bisher aber nicht gelungen. Vff. haben erst Erfolg gehabt, als sie den elektrischen Strom zu Hilfe nahmen und die Reduktion in alkal. Lsg. unter Anwendung von K-Amalgam vor sich gehen liefsen. Der benutzte App. bestand aus einem sogen. Phillipsbecher von etwa 1 l Inhalt, der durch eine dem Rande des Bechers lose aufliegende, dreifach durchbohrte Korkscheibe verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein längeres, an seinem unteren Ende mit einem Pt-Draht versehenes Glasrohr, in das ein Eisendraht eingeschoben worden war, der durch Hg den Kontakt mit dem Pt-Draht u. dadurch mit dem als Kathode dienenden K-Amalgam, das in etwa 1 cm hoher Schicht den Boden des Bechers bedeckte, vermittelte. Durch die zweite Bohrung ging gleichfalls ein Glasrohr, das eine Platinanode trug von ähnlicher Form, wie sie zu Elektrometallanalysen verwendet werden. Der Abstand beider Elektroden betrug etwa 15 cm. Die dritte Bohrung nahm ein Thermometer auf. Der ganze App. stand in einem gröfseren Gefäfse, durch das ständig ein Strom W. flofs. Zur Reduktion wurde eine Lsg. von 100 g Kampfocarbonsäure und 100 g K_2CO_3 in

1300—1400 g H_2O benutzt; bei 30 Volt Spannung und 7—7,5 Ampère Stromstärke dauerte die Elektrolyse 24 Stdn., wobei die Temperatur des Elektrolyten nicht über 30° stieg.

Nach beendeter Reduktion wurde die alkal. Lsg. durch Ausschütteln mit Ä. von geringen Mengen neutraler Verbb. befreit; auf Zusatz von HCl fiel dann das Reaktionsprod. als dickfl. M. aus, aus der flüchtige SS. und unveränderte Kampfocarbonsäure, die beim Kochen mit W. vollständig in CO_2 und Kampfer zerfällt, durch Dest. mit Wasserdampf abgetrieben wurden. Das hinterbleibende dickfl., getrocknete Öl begann nach einiger Zeit zu kristallisieren, schneller erfolgte dies beim Lösen des Rückstandes in wenig Bzl. Die abgesaugte und aus sd. Toluol umkristallisierte S. schied sich aus W. in seideglänzenden Blättchen vom F. 170—171° ab; in der benzolischen Mutterlauge fand sich eine isomere S., die zuerst nur in fl. Zustande, schließlich aber auch kristallisiert erhalten wurde, Nadeln (aus h. W.), F. 101—102°. Nach Ermittlungen der Vff. stehen beide SS. in ähnlicher Beziehung zueinander, wie Isoborneol zu Borneol, einstweilen bleibt es aber dahingestellt, welche von beiden SS. als *Borneol-*, und welche als *Isoborneolcarbonsäure* anzusehen ist.

Wird die flüssig gebliebene isomere S. rasch im Vakuum destilliert, so geht unter 13 mm Druck bei 190° ein festes Prod. über, das aus Bzl. oder Toluol Kristalle, F. 170—171°, liefert. Verläuft die Dest. langsam, so daß die Temperatur des Bades nicht über 190° steigt, so geht eine *Säure*, $C_{11}H_{16}O_2$, über, die durch H_2O-Abspaltung entsteht und entweder eine Kampfen- oder Bornylencarbonsäure ist. Dieselbe S. bildet sich auch, wiewohl schwieriger, wenn reine β-Oxykampfancarbonsäure unter gleichen Bedingungen destilliert wird.

β-Oxykampfancarbonsäure (*Borneolcarbonsäure?*), $C_{11}H_{18}O_3$. Seideglänzende Blättchen (aus h. W.), F. 170—171°, sl. in sd. W. Ihr Calciumsalz, $Ca(C_{11}H_{17}O_3)_2$, scheidet sich beim Eindampfen der Lsg. bei bestimmter Konzentration in der Hitze kristallinisch aus. — *Dehydroborneolcarbonsäure* (*Kampfencarbonsäure?*), $C_{11}H_{16}O_2$. Die durch langsame Dest. der Borneolcarbonsäure im Vakuum entstehende S., Kp_{18}. 160—170°, ist im Gegensatze zu jener mit Wasserdampf flüchtig. Man erhält sie aus einem Gemisch von W. und Aceton in langen Nadeln vom F. 112—113°. Calciumsalz, $Ca(C_{11}H_{15}O_2)_2 + 3^1/_2H_2O$, glänzende Blättchen (aus W.); Silbersalz, $Ag \cdot C_{11}H_{15}O_2$, ziemlich lichtbeständiger, wl. Nd. Die Kampfencarbonsäure liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte neben anderen Prodd. eine gut kristallisierende S. vom F. 209—210°.

Die von den Höchster Farbwerken durch Reduktion des Oxymethylenkampfers erhaltenen *Kampfylglykole* (D.R.P. 123909; C. **1901**. II. 796) stehen in engster Beziehung zu den Oxykampfancarbonsäuren, zu denen sie sich wie Alkohole zu Säuren, resp. wie Glykole zu Oxysäuren verhalten; wahrscheinlich entspricht der trans-Kampfylglykol, F. 117—118°, der Säure vom F. 170—171°. (LIEBIGs Ann. **348**. 199 bis 209. 30/7. [4/4.] Aachen. Organ. Lab. der techn. Hochschule.) HELLE.

Alfredo Pagniello, *Über die quantitative Bestimmung von Jalappa und Scammonea in einem Gemisch von ihnen.* Eine vom Vf. untersuchte Probe erwies sich, wie aus den in den obigen Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen ersehen ließ, als ein Gemisch von *Jalappa-* (*Convolvulus purga* Werderot) und *Scammonea-* (*Convolvulus scammonia L.*) -Pulvern zu gleichen Teilen ohne weitere fremde Beimischungen.

In ihren äußeren Eigenschaften unterschied sich die fragliche Probe von einem Gemisch gleicher Teile von Jalappa und Scammonea, doch sind diese Unterschiede wohl nur der verschiedenen Qualität der Drogen zuzuschreiben. Zur Charakteristik derselben dient auch ihre Prüfung u. Mk., dann vor allem das in ihnen enthaltene

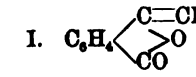
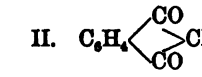
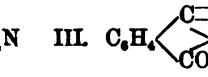
Harz. Jalappaharz ist unl. in sd. Glycerin, in Bzl. u. in PAe., swl. in Ä., während das Scammoneaharz sll. in Ä. ist, so daſs man schon dieses Verhalten zur Trennung

Analysierte Probe	Feuchtigkeit %	Asche		Harzextrakt mit A.	
		natürlich	getrockn.	natürlich	getrockn.
Jalappa	16,22	3,87	4,62	7,22	8,62
Scammonea	8,35	4,27	4,66	67,27	73,88
Gemisch zu gleichen Teilen .	11,78	4,13	4,68	36,42	41,28
Fragliche Probe	11,65	4,67	5,17	36,32	41,11

Analysierte Probe	Harzextrakt mit Ä.		Jalappaharz		Scammoneaharz	
	natürlich	getrockn.	natürlich	getrockn.	natürlich	getrockn.
Jalappa.	0,28	0,33	7,22	8,62	—	—
Scammonea . . .	67,76	74,42	—	—	67,52	74,15
Gemisch zu gleichen Teilen	32,24	33,24	3,51	4,37	32,91	36,91
Fragliche Probe. .	33,32	37,71	3,93	4,45	32,39	36,66

u. Best. der beiden Harze benutzen kann. (Giorn. Farm. Chim. **55**. 289—97. 15/7. [Februar.] Florenz.) ROTH-Cöthen.

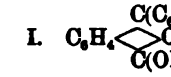
A. Eibner u. **M. Löbering**, *Zur Frage der Existenz des „Isopyrophtalons“. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3023; C. **1904**. II. 1411.) Vff. zeigen, daſs das *„Isopyrophtalon“* von v. HUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1653; C. **1903**. II. 39) nicht die asymm. Konstitution (I.), sondern die symm. (II.) besitzt. „Isopyrophtalon“ und *Pyrophtalon* sind identisch. In reinem Zustande schm. die Verb. bei 287°; aus Eg. scheidet sie sich auf Zusatz von A. in Nadeln aus; diese verwandeln sich nach einiger Zeit in dunkelgelbe Blättchen; beide Formen haben den gleichen F. Pyrophtalonnatrium, $Na \cdot C_{14}H_8O_2N$, kristallisiert in roten Nadeln; es ist in W. ohne Zers. l. — *Monobrompyrophtalon*, $C_{14}H_8O_2NBr$, entsteht durch Bromierung von Pyrophtalon in Eg. oder durch Einw. von Brom auf Pyrophtalonnatrium oder durch partielle Entbromung der Tetrabromverb. (s. u.). Weiſse Blättchen, F. 157°, l. in Chlf., durch Ä. fällbar; wird durch Kochen mit W., A., NH_3 etc. in Pyrophtalon zurückverwandelt. — *Tetrabromverb.* $C_{14}H_8O_2NBr_4$. B. aus Pyrophtalon und überschüssigem Brom in Eg. oder Chlf. Orangegelbe Säulen, wird durch W., A. oder NH_3 in Monobrompyrophtalon verwandelt. — *Anil des Pyrophtalons*, $C_{20}H_{14}ON_2$, erhalten in Bzl.-Lsg. mittels $AlCl_3$ als Kondensationsmittel, bildet granatrote Nadeln (aus A.), wl. in Chlf., Ä., F. 185°; beim Erwärmen mit HCl bildet es Pyrophtalon zurück. — *Phenylhydrazon des Pyrophtalons*, $C_{20}H_{15}ON_3$, rotbraune Nadeln, F. 215°, ll. in Chlf. und A., wl. in Ä.

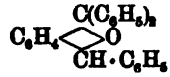
I.  II.  III. 

Wirklich asymm. Konstitution (III.) besitzt das β-Pyrophtalin v. HUBERS. Möglicherweise sind auch die von v. HUBER erhaltenen Verbb. $C_{14}H_{10}O_2NCl$ und $C_{14}H_{11}O_2N$ Derivate des α-Pyrophtalons; dieses selbst ist aber bis jetzt nicht bekannt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2447—50. 21/7. [20/6.] München. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

J. Moitessier, *Einwirkung von Natriumfluorid auf die mit Hilfe von Globin und Hämatin erhaltenen Methämoglobine.* Wie die natürlichen, vermögen auch die auf synthetischem Wege aus Globin und Hämatin erhaltenen Methämoglobine (Bertin-Sans u. Moitessier, C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 923; C. **92**. I. 821) bei der Einw. von NaF fluoriertes Methämoglobin zu bilden, welches sich durch eine Verschiebung der Absorptionslinien gegen das Violett, insbesondere des Bandes λ 633 nach λ 612, unter gleichzeitiger Erhöhung der Intensität zu erkennen gibt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 575—76. 5—20/6.) Düsterbehn.

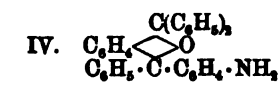
A. Guyot u. J. Catel, *Beitrag zur Kenntnis der α,α'-Arylderivate des Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfurans.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1905**. I. 679; II. 252.) Nachzutragen ist folgendes: Der von den Vff. bei ihren Verss. verwendete Benzoylbenzoesäuremethylester ist derjenige vom F. 52°; der Phtalsäuremethylester wurde durch Sättigen einer methylalkoh. Lsg. von Phtalsäureanhydrid mit HCl dargestellt. — *Triphenyloxy-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran* (I.), farblose, durchscheinende, monokline Kristalle aus langsam verdunstender CS_2-Lsg., F. 118°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — Die bei der Einw. von HCl auf eine Eg.-Lsg. des o-Benzhydryltriphenylcarbinols entstehende *Verb.* $C_{38}H_{30}O$ vom F. 120° ist das *Triphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran* (II.).

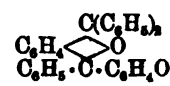
I. 

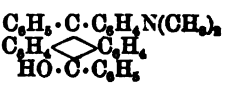
II. 

III.

p-Dimethylaminotetraphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran, $C_{34}H_{29}ON$ (III.), durch Kochen einer Lsg. von Triphenyloxybenzodihydrofurfuran in Eg. mit einem geringen Überschuſs von Dimethylanilin und einigen Tropfen HCl, bis ein Tropfen der Fl. sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv orangegelber Farbe löst, weiſse Blättchen aus Bzl. + A., F. 177°, ll. in Bzl. + Ä., wl. in A., bildet ein in W. unbeständiges Chlorhydrat u. ein in gelben Blättchen kristallisierendes Chlorplatinat, $(C_{34}H_{29}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$. — *p-Aminotetraphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran*, $C_{32}H_{25}ON$ (IV.), aus Triphenyloxybenzodihydrofurfuran und Anilinchlorhydrat analog der vorhergehenden Verb., weiſses Kristallpulver, ll. in Bzl. + Ä., swl. in A., l. in konz.

IV. 

V. 

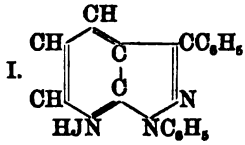
VI. 

H_2SO_4 mit intensiv orangegelber Farbe. — *p-Oxytetraphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran*, $C_{32}H_{24}O_2$ (V.), aus Triphenyloxybenzodihydrofurfuran u. Phenol unter dem Einfluſs von konz. H_2SO_4 als Kondensationsmittel, kleine, schwach grau gefärbte Kristalle aus Ä. + PAe., ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A., unl. in wss., l. in alkoh. Kalilauge, l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. — Das aus Dimethylaminotetraphenylbenzodihydrofurfuran unter dem Einfluſs von konz. H_2SO_4 entstehende *Dimethylaminotriphenyloxydihydroanthracen*, F. 206°, besitzt die Formel VI.

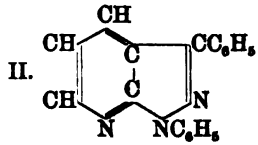
Das bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phtalid entstehende *o-Methyloltriphenylcarbinol*, $C_{32}H_{18}O_2 = CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, weiſse Kristalle aus A., F. 159°, l. in den meisten Lösungsmitteln, geht unter dem Einfluſs von konz. H_2SO_4 quantitativ in Phenylanthracen, unter dem Einfluſs von HCl in Eg.-Lsg. in Diphenyl-α-benzo-β,β'-dihydro-α'-furfuran, F. 93°, über. Letzteres wird durch konz. H_2SO_4 ebenfalls in Phenylanthracen verwandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 551—71. 5—20/6. Nancy. Chem. Inst.) Düsterbehn.

G. Ortoleva, *Über eine neue Verbindung, die man bei Einwirkung von Jod*

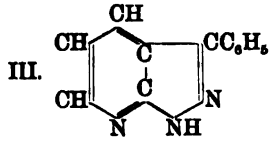
auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlösung erhält. Die bei Einw. von Jod auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlsg. als Hauptprod. entstehende *Verb.*, F. 265—267°, besitzt nicht die früher (vergl. Vf., Gaz. chim. ital. **33**. II. 51; C. **1903**. II. 1056) angegebene Formel $C_{18}H_{16}N_2J$, sondern höchst wahrscheinlich die Konstitution $C_{18}H_{14}N_2J$ (Formel I.), eines Jodhydrats einer *Base* $C_{18}H_{12}N_2$ (Formel II.). Denn bei Einw. von $KMnO_4$ wird Jod und Phenyl, aber kein N abgespalten unter B. einer *Base* $C_{12}H_9N_3$, aus Bzn. Kriställchen, F. 75—78°, l. in den meisten organ. Solvenzien, in guter Ausbeute. Dieselbe liefert mit $AgNO_3$ u. $HgCl_2$ weifse Ndd., mit kons. HCl und Pikrinsäure die entsprechenden Salze und mit $PtCl_4$ in alkoh., salzsaurer Lsg. das Chlorplatinat, $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, rötliches Salz, etwas l. in kaltem W., das durch siedendes W. unter Abspaltung der freien Base zers. und beim Erhitzen auf 180—200° in das gelbe Salz, $(C_{12}H_7N_3)_2PtCl_4$, verwandelt wird. Danach erscheint die neue Base $C_{12}H_9N_3$ als ein Pyrazolderivat, während das dritte N-Atom einem Pyridinringe angehört, u. zwar sind Pyrazol- u. Pyridinring eng aneinander gebunden (vergl. Formel III.). Selbst bei der Dest. über Kalk



I.



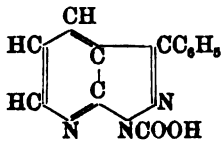
II.



III.

entsteht kein Pyridin, sondern ein Öl von einem andern Geruch, das sich mit kons. HNO_3 rot färbt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird wahrscheinlich aus der Verb. $C_{18}H_{14}N_2J$ KJ abgespalten, worauf, die bei Pyrazolderivaten öfters, durch Oxydation des an N gebundenen Phenyls die wenig beständige S. (Formeln IV.) entsteht, die alsbald sich in CO_2 und $C_{11}H_9N_3$ zers. Die bereits (l. c.) erwähnten Derivate besitzen die Formeln $(C_{18}H_{13}N_2JHCl)_2$, $3HgCl_2 + H_2O$, bezw. $C_{18}H_{14}N_2J, PtCl_4$. Letzteres Salz liefert beim Kochen mit W. das Pt-Salz $(C_{18}H_{13}N_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Mit HNO_3 entsteht das Nitrat $C_{18}H_{13}N_2 \cdot HNO_3$, das mit $PtCl_4$ das Pt-Salz $(C_{18}H_{13}N_2HCl)_2PtCl_4$, zurückbildet. Durch Einw. von Pikrinsäure, bezw. Brom in Eg.-Lsg. auf $C_{18}H_{14}N_2J$ liefs sich noch das Pikrat u. ein Dibromid des Bromhydrats der Base $C_{18}H_{12}N_2$ gewinnen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 473—76. 18/7. 1906. [10/10. 1905.] Mailand. K. Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

IV.



A. Windaus und **F. Knoop**, *Zur Konstitution des Histidins.* Die Einwände S. FRÄNKELS (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 156; C. **1906**. I. 1616) gegen die Annahme eines Imidazolkernes im Histidin (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 144; C. **1905**. II. 830) sind, wie Vff. des näheren ausführen, nicht stichhaltig. — Die Formel eines angeblichen Abbauprod. des Histidins $C_4H_6N_2O_2$ ist keineswegs begründet. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **8**. 406—8. Juli. Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Univ.-Lab.) RONA.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.* XXI. Abhandlung. *Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoesäuren und ihre Umsetzungsprodukte.* Bearbeitet von **Anton Weindel** (vgl. STOLLÉ, J. f. pr. Chem. [2] **73**. 277; C. **1906**. I. 1782). *Di-p-brombenzoylhydrazidchlorid*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2Br_2 = BrC_6H_4C(Cl) : N \cdot N : (Cl)CC_6H_4Br$. B. beim Erwärmen von 110 g bei 130° getrocknetem Di-p-brombenzoylhydrazin mit 150 g fein zerriebenem PCl_5 im Ölbad unter Umrühren auf etwa 120° neben *Dibromphenylfurodiazol* (Ausbeute 7,8 g). Ausbeute an Chlorid 91,7% der Theorie. Derbe, grofse, durchsichtige Kri-

stalle (aus Ä. oder A.), F. 145°, ll. in h., wl. in k. A. und Bzl., swl. in Ä. unter schwacher Grünfärbung, unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 unter Gelbfärbung. Zers. sich beim Erhitzen in alkoh. Lsg. oder auf Zusatz alkoh. $AgNO_3$-Lsg. zu Dibromphenylfurodiazol. — *Di-p-bromphenylpyrrodiazol*, $C_{14}H_9N_2Br_2$ (Formel I.). B. bei etwa 3-stdg. Erhitzen von 3 g Dibrombenzoylhydrazidchlorid mit überschüssigem, k., mit NH_3 gesättigtem A. in der Bombe auf 150°. Feine Nädelchen (aus A.), F. 284°, l. in NaOH, durch CO_2 daraus ausfällbar, wl. in konz. NH_3 und Ä., unl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen weifsen, beständigen Nd. — *Phenyldibromphenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{13}N_2Br_2$. B. bei etwa $^1/_4$-stdg. Erhitzen des in Anilin gel. Hydrazidchlorids, F. 145°, auf 170°. Feine, leicht verfilzbare Nädelchen (aus A.), F. 261°, wl. in k., ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. — *Dibromphenyl-v-dihydrotetrazin*, $C_{14}H_{10}N_4Br_2$ (Formel II.). B. bei mehrstündigem Erhitzen von

I. $BrC_6H_4C\begin{cases}N\cdot N\\NH\end{cases}CC_6H_4Br$ II. $BrC_6H_4C\begin{cases}N\text{——}N\\NH\cdot NH\end{cases}CC_6H_4Br$

1 Mol. Hydrazidchlorid in äth. Lsg. mit 2 Mol. Hydrazinhydrat am Rückflufskühler. Rötliche Kristalle (aus A.), gelbe (aus Bzl.), F. 235° unter Gasentw., wl. in Ä., A. und k. Bzl., ll. in Aceton. Oxydiert sich in alkoh. Lsg. an der Luft sowie auch bei Zusatz alkoh. $AgNO_3$-Lsg., in letzterem Falle unter Silberabscheidung, und in Bzl.-Lsg. durch Amylnitrit zu *Di-p-bromphenyltetrazin*, $C_{14}H_8N_4Br_2$ (Formel III.). Blaurote Blättchen (aus h. Bzl.), F. über 280°, swl. in h. A. und Bzl., unl. in Ä., wl. in Aceton. Zers. sich bei stärkerer Erhitzung unter B. eines Sublimats. Beim Sättigen mit HCl-Gas gibt die alkoh. Lsg. neben etwas Tetrazin das isomere *Di-p-bromphenyl-s-dihydrotetrazin*, dessen Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}N_4Br_2HCl$, aus A. in kleinen, säulenförmigen Kriställchen, F. 230° unter Gasentw., unl. in W. und Ä., swl. in h. A., erhalten wurde. Die aus der alkoh. Lsg. dieses Salzes durch konz., wss. NH_3 abgeschiedene *Base* $C_{14}H_{10}N_4Br_2$ (Formel IV.) kristallisiert aus A. in

III. $BrC_6H_4C\begin{cases}N\cdot N\\N:N\end{cases}CC_6H_4Br$ IV. $BrC_6H_4C\begin{cases}N\cdot NH\\NH\cdot N\end{cases}CC_6H_4Br$

weifsen, glänzenden Nadeln, F. über 300°. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen weifsen, in der Hitze l. Nd. — *Dibenzoylverb. des o-Dihydrotetrazins.* B. beim längeren Erwärmen des Tetrazins in Pyridinlsg. mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Schwach gelb gefärbte Kristalle (aus A.), $C_{28}H_{18}O_2N_4Br_2$ (Formel V.), F. 248°, wl. in A., mehr l. in Bzl., swl. in Ä. — *Phenyl-di-p-bromphenyl-s-dihydrotetrazin*, $C_{20}H_{14}N_4Br_2$ (Formel VI.). B. bei längerem Er-

V. $BrC_6H_4C\begin{cases}N\text{————}N\\N(COC_6H_5)N(COC_6H_5)\end{cases}CC_6H_4Br$ VI. $BrC_6H_4Br\begin{cases}N\text{——}NH\\N(C_6H_5)\cdot N\end{cases}CC_6H_4Br$

wärmen des Hydrazidchlorids mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Kleine, weifse, körnige Kristalle (aus A.), F. 260° unter Gasentw., l. in A. und Ä. Die isomere Verb. des *v-Dihydrotetrazins*, $C_{20}H_{14}N_4Br_2$ (Formel VII.), entsteht bei etwa $^1/_4$-stdg. Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenylhydrazin in Pyridinlsg. Gelbrote, feine Nädelchen (aus A.), F. 167° unter Zers., l. in A. und Ä. Die alkoh. Lsg. trübt sich mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. u. gibt beim Erhitzen einen braunen Nd. — *Di-p-brombenshydrazidoäthyläther*, $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2$ = $BrC_6H_4C(OC_2H_5):N\cdot N:C(OC_2H_5)C_6H_4Br$. B. bei mehrstündigem Erwärmen von 5 g Dibrombenzhydrazidchlorid mit einer Lsg. von 2 g met. Na in absolutem A. am Rückflufskühler auf dem Wasserbade. Feine, leicht verfilzende Nädelchen (aus A.), F. 111°, l. in A. und Ä. Beim 4-stdg. Erhitzen von 0,5 g des Ä. im Einschmelzrohr mit 3 ccm konz. HCl u. 1 ccm W. auf 150° spaltet sich derselbe in *Hydrazin*,

Brombenzoesäure u. *A.*, bezw. *Chloräthyl.* Mit alkoh. NH_3 liefert der Ä. bei 1-stdg. Erhitzen auf 200° das oben beschriebene *Di-p-bromphenylpyrrodiazol* (F., vom Vf. jetzt zu 254, oben zu 284° angegeben. Der Ref.). — *Di-p-chlorbenzhydrazidchlorid*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_4 = ClC_6H_4C(Cl):N\cdot N:C(Cl)C_6H_4Cl$. B. beim Erhitzen von Di-p-chlorbenzoylhydrazin (bei 130° getrocknet) mit der $1^1/_2$-fachen Menge fein gepulvertem PCl_5 unter zeitweiligem Umrühren im Ölbade auf 115°. Große, glänzende Kristalle, F. 125°, l. in h. A. und Ä. mit grünlicher Farbe. — *Di-p-chlorphenyl-v-dihydrotetrazin*, $C_{14}H_{10}N_4Cl_2$. B. bei mehrstündigem Erwärmen der äth. Lsg. des Dihydrazidchlorids mit etwas überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade. Gelbe Kristalle (aus Bzl.), F. 215° unter Rotfärbung, l. in Bzl., A. und Ä. Reduziert k., alkoh. $AgNO_3$-Lsg. und wird auch in alkoh. Lsg. an der Luft, sowie in h. Bzl.-Lsg. durch Amylnitrit oxydiert (Tetrazin). — *Di-p-chlorbenzhydrazidomethyläther*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$. B. aus dem Hydrazidchlorid durch Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. F. 162°, l. in A. — *Di-o-nitrophenylfurodiazol*, $C_{14}H_8O_5N_4$ (Formel VIII.). B.

VII. $BrC_6H_4C\lessdot\begin{matrix}N\text{———}N\\ N(C_6H_5)NH\end{matrix}\gtrdot CC_6H_4Br$ VIII. $NO_2C_6H_4C\lessdot\begin{matrix}N\cdot N\\ O\text{——}\end{matrix}\gtrdot CC_6H_4NO_2$

bei der Einw. von PCl_5 auf Di-o-nitrobenzoylhydrazin nach Behandeln mit Ä., Eis und W. Weiße Nädelchen, F. 195°, wl. in h. A., etwas l. in Ä. — *Phenyldi-m-nitrophenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{13}N_5O_4$ (Formel IX.). B. Das Rk.-Prod. von PCl_5 und Di-m-nitrobenzoylhydrazin wurde mit Anilin in der Wärme behandelt. Feine, leicht verfilzende Nädelchen (aus A.), F. 215°, l. in A., unl. in W., wl. in Ä. — Bei Einw. von PCl_5 auf Benzhydrazid entstand neben Diphenylpyrrodiazol ein *Körper*, $C_{21}H_{19}O_3N_6P = P(:NNHCO\cdot C_6H_5)_3NHNHCOC_6H_5$, aus A. Kristalle, F. etwa 220°. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 1—12. 11/7. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

IX. $NO_2C_6H_4Cl\lessdot\begin{matrix}N\text{—}N\\ NC_6H_5\end{matrix}\gtrdot CC_6H_4NO_2$

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XXII. Abhandlung. Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoesäuren und der α-Naphtoesäure.* Bearbeitet von **Adolf Bambach**. (Vgl. vorst. Ref.) *Dimethoxybenzhydrazidchlorid* $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$. B. beim vorsichtigen Erhitzen von 30 g trockenem Dimethoxybenzoylhydrazin mit 75 g fein zerriebenem PCl_5 in einem mit $CaCl_2$-Rohr versehenen Kolben im Ölbade auf etwa 135°, wobei als Hauptprod. stets *Dimethoxyphenylfurodiazol* (s. u.) erhalten wurde. In anderen Fällen entstanden chlorhaltige Verbb. a) ein aus A. in grünen glänzenden Nädelchen kristallisierender *Körper*, F. 185° und b) eine weiße *Verb.*, F. etwa 210°. Das Dimethoxyhydrazidchlorid, F. 130—150°, aus Ä. und Alkohol. Nädelchen oder Blättchen, unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen Nd. von AgCl. Das zu seiner Darst. benutzte *Dimethoxybenzoylhydrazin*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, farblose Kristalle (aus A.), F. 224°, wl. in A., kaum l. in Ä., und in W. wurde nach SCHOTTEN-BAUMANN aus Anissäurechlorid (2 Mol.) mit Hydrazinsulfat (1 Mol.) bei Ggw. verd. KOH (4 Mol.) gewonnen. Daneben entsteht *Methoxybenzoylhydrazin*, dessen *Benzalverb.* $C_{15}H_{14}O_2N_2$, aus A. in weißen Nadeln F. 198°, ll. in A., wl. in Ä., kaum l. in Lg., unl. in W., kristallisiert u. sich beim Kochen mit verd. SS. unter Benzaldehydabspaltung zers. — *Dimethoxyphenylfurodiazol*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. B. außer in der oben angegebenen Weise beim Erhitzen von a) Dimethoxybenzoylhydrazin mit Thionylchlorid am Rückflußkühler oder b) von sekundärem Hydrazid der Anissäure auf 260°. Glänzende, weiße Nadeln (aus A.) F. 164°. Ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., liefert bereits mit k. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. die *Doppelverbindung* $C_{16}H_{14}O_2N_2AgNO_3$, aus h. A. weiße, am Licht sich violett färbende M., F. 233°. — *Dimethoxyphenylpyrrodiazol*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$. B. beim 6-stdgn. Erhitzen von 3,5 g Di-

hydrazidchlorid mit 10 ccm k. mit NH_3 gesättigtem A. im Bombenrohr auf 150° (Ausbeute 1,5 g Rohprod.). Weifse Blättchen oder rhombische Kristalle (aus A.), F. bei langsamem Erhitzen 180—182°. Beim Eintauchen einer Probe in ein auf 150° erwärmtes H_2SO_4-Bad tritt bereits Verflüssigung ein; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in W., ll. in NH_3 u. Alkalien sowie w. konz. Na_2CO_3-Lsg.; durch SS. wieder ausfällbar. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen weifsen Nd. — *N-Phenyl-dimethoxyphenylpyrrodiasol*, $C_{22}H_{19}O_2N_3 + C_2H_5OH$. B. bei ½-stdg. Erhitzen von 5 g Dimethoxybenzhydrazid mit 10 g Anilin auf 180° (Ausbeute 4 g). Weifse, glänzende Fäden, ihren Kristallalkohol bereits im Exsikkator zum Teil verlierend, F. bei langsamem Erhitzen 250°, ll. in h., weniger in k. A., wl. in Ä., unl. in W. u. Alkalien, etwas l. in SS. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. erst nach einiger Zeit einen Nd. — *Dimethoxybenzhydrazidoäthyläther*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. B. bei 2-stdg. Erhitzen von 2 g Dimethoxybenzhydrazidchlorid in äth. Lsg. mit 1,5 g Natriumäthylat. Weifse Nädelchen (0,6 g aus A.), F. 116—117°, sll. in Ä. und h. A., ll. in h. Bzl., unl. in W., l. in konz. HCl, sd. wss. alkoh. HCl wirkt zers. — *Di-α-naphthydrazidchlorid*, $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$. B. beim vorsichtigen Erhitzen von 30 g trockenem s-Dinaphtoylhydrazin mit 125 g PCl_5 im Ölbade auf 130°. Derbe, bernsteinfarbene Kristalle, F. 104—105°, l. in A. u. Ä. mit grüner Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. AgCl.

α-Naphtoylhydrazid und Derivate. Bearbeitet von **Zinsser** (vgl. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901) *α-Naphtoylhydrazid*, feine Nadeln aus A., F. 166°. *Benzalderivat*, feine verfilzte Nadeln aus A., F. 224°. *o-Oxybenzalderivat*, feine verfilzte Nadeln aus A., F. 235°. *s-Di-α-naphtoylhydrazin.* B. a) aus Naphtoesäureäthylester u. Hydrazinhydrat, b) aus Naphtoylhydrazid durch Jod und c) aus Naphtoylchlorid, Hydrazinsulfat und KOH Pulver, F. 260°, swl. auch in h. A.

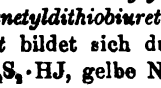
Di-α-naphtylfurodiasol, $C_{22}H_{14}ON_2$. Verbleibt als Rückstand beim Behandeln des Einwirkungsprod. von PCl_5 auf Dinaphtoylhydrazin mit Ä. und Eiswasser. Kristallpulver (aus A. oder Eg.), F. 175°, swl. in A. u. Ä. unter violetter Fluoreszenz. — *Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid*, $C_{14}H_8O_4N_4Cl_2 = C_6H_4(NO_2)C(Cl):N\cdot N:C(Cl)C_6H_4(NO_2)$. B. beim Erhitzen von 10 g s-Di-p-nitrobenzoylhydrazin, F. 284 bis 285° mit 20 g PCl_5 im Ölbade auf 150°. Gelbe Nadeln, bezw. grofse rhombische Kristalle (aus Xylol oder Aceton), F. 187°, unl. in W., l. in Aceton u. Xylol, wl. in A. u. Ä. — *Di-p-nitrophenylfurodiazol*, $C_{14}H_8O_5N_4$. B. beim 2 tägigen Kochen von Hydrazidchlorid in Aceton + A.-Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. oder glatter aus Di-p-nitrobenzoylhydrazin durch Thionylchlorid. Glänzende, schwach rosa gefärbte Blättchen (aus Aceton) F. 302°, wl. in den üblichen Solvenzien, ll. in h. Nitrobzl., spurenweise l. in Ä. — *Di-p-nitrophenylpyrrodiasol*, (vgl. **Pinner**, **Liebig's** Ann. **298**. 52), entsteht in Form des Na-Salzes bei 2-tägigem Erwärmen von Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid mit alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr auf 200°. — *N-Phenyldi-p-nitrophenylpyrrodiasol*, $C_{20}H_{13}O_4N_5$. B. bei ½-stdg. Erhitzen von 5 g Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid mit 20 g Anilin auf 180°. Weifse, filzige Fäden (aus Aceton), bezw. kleine derbe Kristalle, F. 270°, zl. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. u. Aceton. Die h. alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. ein gelatinöses Doppelsalz. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 13—24. 11/7. Heidelberg, Chem. Univ.-Inst.) **Roth-Cöthen.**

Emil Fromm, *Über ungesättigte Disulfide.* **Hantzsch** und **Wolvekamp** (**Liebigs** Ann. **331**. 273; C. **1904**. II. 31) haben angenommen, dafs bei Disulfiden mit 2 direkt verbundenen S-Atomen die Zersetzbarkeit durch Alkalien durch eine cyklische Konstitution bedingt sei. Demgegenüber leitet der Vf. aus zahlreichen Literaturbeispielen folgende Regeln ab: 1. Disulfide werden durch Alkalien oder Amine nicht gespalten: sie enthalten dann keine oder wenigstens keine der Disulfidgruppe benachbarte Doppelbindungen. 2. Die Spaltung erfolgt ohne Ab-

scheidung von S, wenn Doppelbindungen in beständigen Ringen stehen (Phenyldisulfid). 3. Die Spaltung ist von S-Abscheidung begleitet, wenn die Doppelbindungen in offener Kette enthalten sind. (LIEBIGs Ann. **348**. 144—60. 27/7. [26/3.].) FRANZ.

Emil Fromm u. **Kurt Schneider**, *Über Dithiobiurete.* Die Unterss. der Vff. sind Ergänzungen älterer Arbeiten von TURSINI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 589), FROMM und JUNIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1098; C. **95**. II. 107) und FROMM (LIEBIGs Ann. **275**. 20; C. **93**. I. 1015). Es werden die Dithiobiurete des *o-Toluidins*, *as-m-Xylidins* und des *o-Phenetidins* durch Einwirkung der Persulfocyansäure nach dem alten Verfahren dargestellt, um auch an diesen die Umwandlung in die Aminothiazole, Cyanamide und Keturete mit Hilfe bekannter Reaktionen zu studieren. — *p-Tolyldithiobiuret*, $C_9H_{11}N_3S_2$: Kristallpulver aus A.; F. 173,5° gibt mit Jod *jodwasserstoffsaures p-Tolylthiuret*, $C_9H_9N_3S_2HJ$, gelbe Kristalle, F. 221,5°. Durch Einw. von CH_3J und NH_3 läfst sich p-Tolyldithiobiuret methylieren. Monomethylderivat (s. TURSINI). *ψ-Dithiomethyl-p-tolylbiuret*, $C_{11}H_{15}N_3S_2$, Nadeln, F. 67° (durch die Einw. von 2 Mol. CH_3J u. NH_3). Gibt beim Erhitzen Methylmerkaptan ab und kondensiert sich mit Aceton zum *ψ-Dithiomethyl-p-tolyldimethylketuret*, $C_{14}H_{19}N_3S_2$, Nadeln, F. 164°. — Die Einw. von CH_3J u. NH_3 verläuft also anders als die Einw. von Benzylchlorid und NaOH, welche auch in diesem Fall zu einem Harnstoffcyanid führt:

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2 + 3NaOH + 3C_7H_7Cl = CH_3\cdot C_6H_4N : C(SC_7H_7)\cdot NH\cdot CN + 3NaCl + 3H_2O + (C_7H_7)_2S.$$

p-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{16}H_{15}N_3S$, Schuppen aus A., F. 181,5°. — *o-Tolyldithiobiuret*, $C_9H_{11}N_3S_2$; Nadeln aus verd. A.; F. 159°; gibt mit Jod *jodwasserstoffsaures o-Tolylthiuret*, $C_9H_9N_3S_2HJ + C_2H_6O$, gelbe Nadeln, F. 153°; enthält Kristallalkohol. Konz. HCl verwandelt in *Aminomethenylamino-o-tolylmerkaptan*, $C_8H_8N_2S$ =  , Nadeln, F. 126,5°. Feucht an der Luft leicht oxydierbar. Basisch; die Salze sind ll. in W. *o-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid* (wie die p-Verb), $C_{16}H_{16}N_3S$; Kristallpulver, F. 165°. — *m-Xyryldithiobiuret*, $C_{10}H_{13}N_3S_2$ (aus 1,2,4-Xylidin), analog der o-Tolylverb. Gelbliche Kristalle, F. 129°, unl. in W., sll. in A. *m-Xylylthiuret*, HJ-Salz, $C_{10}H_{11}N_3S_2\cdot HJ$. Gelbe Nadeln, F. 146°. — *o-Phenetyldithiobiuret*, $C_{10}H_{13}ON_3S_2$; gelbliche Nadeln aus A., F. 153°. *o-Phenetylthiuret* bildet sich durch die Einw. von Jod auf das Thiobiuret als HJ-Salz ($C_{10}H_{11}ON_3S_2\cdot HJ$, gelbe Nadeln aus A., F. 181—182°), durch Einw. von $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. beim Kochen als HCl-Salz, F. 205°. (LIEBIGs Ann. **348**. 161—73. 27/7. [28/3.].) FRANZ.

Emil Fromm u. **Kurt Schneider**, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte Disulfide. Synthese von Triazolen.* Die Vff. untersuchen die Einw. von Phenylhydrazin auf Persulfocyansäure. Im Prinzip verläuft die Rk. wie die zwischen Aminen und Persulfocyansäure (vergl. vorstehendes Ref.), nur erleidet das zu erwartende *Phenylaminodithiobiuret*, $C_6H_5N(NH_2)CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$, Zers. in zwei Richtungen, indem einmal H_2S, das andere Mal NH_3 abgespalten werden. Es entstehen gleichzeitig 2 Verbb.:

$$\text{I. } C_8H_{10}S_2N_4—NH_3 = C_8H_7N_3S_2,$$
$$\text{II. } C_8H_{10}S_2N_4—H_2S = C_8H_8N_4S.$$

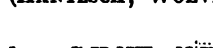
I. Die Eigenschaften des Körpers sprechen für die Auffassung desselben als

eines *1-Phenyl-3,5-dithiotriazolidon* (*Phenyldithiourazol*), das auch nach der tautomeren Form 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol reagieren kann (III. u. IV.).

II. Für diesen Körper, welcher ebenfalls ein Triazol ist, bestehen Zweifel über die Stellung der Substituenten, welche sich daher ergeben, daſs die hypothetische Muttersubstanz zwei Formen haben kann, je nachdem das Phenylhydrazin mit der Amino- oder Iminogruppe in die Persulfocyansäure eingreift. Die Vff. entscheiden sich für das *1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol* (*1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazolidon* (V.).

$$\begin{array}{ccc} \text{III.} & \text{IV.} & \text{V.} \\ C_6H_5N\text{———}NH & C_6H_5N\text{———}N & C_6H_5N\text{———}N \\ \quad | \qquad\quad | & \quad | \qquad\quad \| & \quad | \qquad\quad \| \\ SC\text{—}NH\cdot CS & HS\cdot C{=}N\text{—}C\cdot SH & HSC{=}N\text{—}CNH_2 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5N\text{———}N \\ \quad | \qquad\quad \| \\ SC\text{—}NH\text{—}CNH_2 \end{array}$$

Neben diesen Körpern entsteht noch ein dritter, der als *Anilthiuret* aufgefaſst wird. Seine B. kann unter Benutzung der Formel der Persulfocyansäure als Xanthanwasserstoff (HANTZSCH, WOLVEKAMP, LIEBIGs Ann. **331**. 270; C. **1904**. II. 31) erklärt werden: $C_6H_5NH\text{—}N\boxed{H_2S:}\overset{S\text{———}S}{\overset{|}{C}}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}:NH$. Für die Möglichkeit dieser Rk. spricht, daſs as-Methylphenylhydrazin ebenfalls mit Persulfocyansäure unter B. von H_2S reagiert.



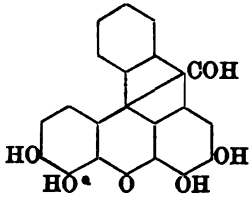
Experimenteller Teil. Gleiche Gewichtsmengen Persulfocyansäure und Phenylhydrazin bleiben unter Umschwenken zusammen stehen, bis die Rk. unter Gasentwicklung plötzlich eintritt. Dann wird in h. W. gelöst u. mit Dampf destilliert, bis fast alles gelöst ist. Nach dem Filtrieren und Abkühlen kristallisiert $C_8H_8N_4S$ aus, mit konz. HCl wird $C_8H_7N_3S_2$ gefällt, aus der Mutterlauge wird das Anilthiuret, $C_8H_8N_4S_2$, gewonnen. — *Verbindung* $C_8H_8N_4S$, hellgelbe Nadeln, F. 134,5°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; besitzt saure und basische Eigenschaften; wird durch 1 Atom Jod oxydiert. Mit Benzylchlorid u. NaOH entsteht *1-Phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol*, $C_{15}H_{14}N_4S$, Kristallmasse, F. 116,5°; sehr beständig gegen konz. HCl und gegen Oxydationsmittel, l. in SS., nicht in Alkalien; mit HNO_2 N-Entw.; reagiert nicht mit H_2S; gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, *Diacetyl-1-phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol*, $C_{19}H_{18}O_2N_4S$. — *Verbindung* $C_8H_7N_3S_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 193°, ll. in h. W. Lsg. reagiert stark sauer u. gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen (Ag, Pt, Hg″, Pb, Sn, Zn); gegen HCl sehr beständig u. gibt beim Erhitzen mit Plumbit kein H_2S ab; läſst sich oxydieren u. benzylieren. — *1-Phenyl-3,5-dithiobenzyltriazol*, $C_{22}H_{19}N_3S_2$, Nadeln; F. 69,5°; unl. in W.; neutral; sehr beständig gegen SS. und Basen. — *Verbindung* $C_{16}H_{10}N_6S_4$ = Oxydationsprod. von $C_8H_7N_3S_2$ durch Einw. von je 2 J. F. 181°. Mol.-Gew. in Naphtalin 420 (ber. 416). — *Anilthiuret*, $C_8H_8N_4S_2$, gelbes Kristallpulver, F. 224—227°. Bildet kein HCl-Salz (abweichendes Verhalten), spaltet beim Kochen mit Plumbit H_2S ab, reduziert nicht; bildet kein Keturet (s. vorstehendes Ref.). Durch die Einw. von Benzylchlorid und NaOH entsteht nicht, wie zu erwarten, ein Harnstoffcyanid, sondern dieses kondensiert sich zu einem Körper, $C_{15}H_{14}N_4S$ (F. 116,5°), welcher isomer dem Benzylderivat des 1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol und diesem so ähnlich ist, daſs er als *1-Phenyl-5-amino-3-thiobenzyltriazol* angesehen werden muſs. Es ist indessen noch nicht mit Sicherheit bestimmt, wie sich die Formeln auf die beiden Isomeren verteilen:

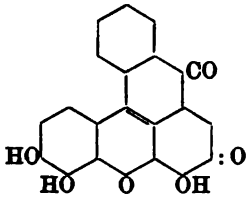
$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH\cdot N \\ \quad\quad\quad \| \\ N{\equiv}C\text{—}NH\text{—}C\cdot SC_7H_7 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_2N\text{———}N \\ \quad | \qquad\quad | \\ NH:C\text{—}N\text{—}C\cdot SC_7H_7 \end{array}$$

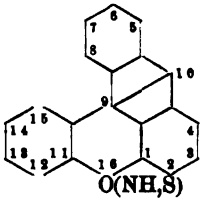
Das Triazol gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb., deren Zus. durch die Analyse nicht sicher ermittelt werden konnte. Die Vff. nehmen an, es sei die Monoacetylverb. $C_{17}H_{16}ON_4S$. — Symm. Phenylmethylhydrazin gibt mit

Persulfocyansäure *1-Phenyl-2-methylaminotriazol* unter H_2S-Entw.; Nadeln aus verd. A.; F. 213°. $C_9H_{10}N_4S$. (LIEBIGs Ann. **348**. 174—98. 27/7. [28/3.].) FRANZ.

Herman Decker, *Über Cöroxen, seine Abkömmlinge und Isologen.* Das Cörulin (I.) und das Cöruleïn (II.), dessen Konstitution von ORNDORFF und BREWER (Amer. Chem. J. **23**. 425. **26**. 96; C. **1900**. II. 99. **1901**. II. 775) aufgeklärt worden ist, enthalten einen eigentümlichen Ring, in dem Anthracen und Xanthen ineinander verwachsen sind. Das von dem Vf. dargestellte *Cöroxen* (III.) und seine Derivate

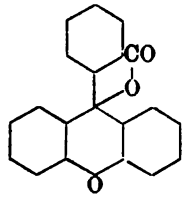
I. 

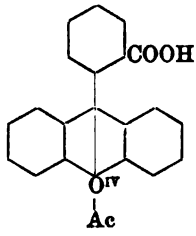
II. 

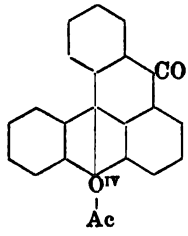
III. 

weisen den gleichen Ringkomplex auf und sind als die Muttersubstanz des Farbstoffes anzusehen.

Synthese der Cöroxoniumsalze aus Fluoran. (Mit **Enos Ferrario**.) Die Salze des farblosen Fluorans (IV.), bezw. seine Lsgg. in starken SS. sind gelb gefärbt und besitzen eine grüne Fluoreszenz; die Salze des Fluorans (V.) und Dimethylfluorans entsprechen nach Unters. des Vfs. in ihrem Aussehen und Verhalten den orangefarbenen Phenylxanthyliumsalzen von BÜNZLY u. DECKER. Die Fluoransalze (V.) können sich a priori zu *Cöroxoniumsalzen* (VI.) kondensieren, da sie eine

IV. 

V. 

VI. 

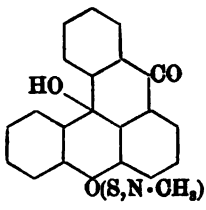
freie CO_2H-Gruppe in einer Stellung enthalten, die die B. eines neuen Sechsringes ermöglicht. — Beim Erwärmen einer Lsg. von Dimethylfluoran in konz. H_2SO_4 auf 150—160° geht die orangerote Farbe der Fluoransalze unter gleichzeitigem Verschwinden der Fluoreszenz in eine kirschrote Färbung über; das Verhalten der Lsg. deutet auf das Vorhandensein eines neuen, bedeutend basischeren Oxoniumsalzes. — In gleicher Weise verhält sich das Fluoran, jedoch entstehen neben den neuen Salzen erhebliche Mengen Sulfonsäuren. Die B. der letzteren wird durch Verwendung von rauchender H_2SO_4 bei niederer Temperatur vermieden. — Man gibt zu einer Lsg. von 5 g Fluoran in 5 Tln. konz. H_2SO_4 5 Tle. einer 60% Anhydrid enthaltenden H_2SO_4, hält die Temperatur auf höchstens 40°, verdünnt mit H_2SO_4 u. gießt die Lsg. auf so viel Eis, daß sie einer 15—25%ig. H_2SO_4 entspricht. Die dunkelrote Lsg. enthält das *Cöroxoniumsulfat* und wird zur Darst. der weiteren Derivate verwendet. — Gießt man die Sulfatlsg. in eisgekühltes NH_3, so fällt das *Cöroxonol* (VII.) aus; stark lichtbrechende, violett schimmernde Kristalle, schm. bei raschem Erhitzen bei 179—180° unter Schwarzfärbung; färbt sich bei langsamem Erwärmen leicht violett, wird bei 140° dunkel und bei 160° fast schwarz. Es ist in Bzl., Ä., Chlf., Essigsäure und Aceton l., in Lg. und PAe. wl. Beim Erwärmen in Lösungsmitteln färbt es sich leicht violett. Am Licht und an der Luft wird es

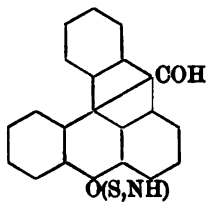
allmählich dunkel. Es läßt sich in alkoh. Lsg. zu Cöroxenol reduzieren, aus dem es durch Oxydation (Luftsauerstoff) wieder gewonnen wird. Mit SS. bildet es die Cöroxoniumsalze. In essigsaurer Lsg. ist das Cöroxonol als solches vorhanden, geht aber auf Zugabe von Mineralsäuren oder Wasser, besonders beim Erwärmen in die Oxoniumform über. Beim Erwärmen mit Alkoholen bildet es Äther. — *Äthyläther* $C_{20}H_{11}O_3 \cdot C_2H_5$. Violettschimmernde Kristalle aus absol. A., F. 145—146°; gibt mit SS. Cöroxoniumsalze.

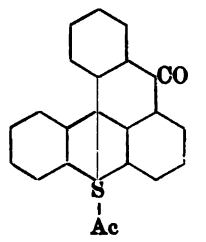
Die dunkelroten *Cöroxoniumsalze* (VI.) sind infolge ihrer geringeren Löslichkeit in säurehaltigem W. im Vergleich mit den Phenylxanthoniumsalzen gegen W. beständiger als diese. Sie können zum Teil aus Essigsäure umkristallisiert werden. — Der F. der Salze variiert sehr mit der Art des Erhitzens. — Bei längerem Erwärmen mit SS. bildet sich in wechselnden Mengen ein in SS. unl., schwarzes Kondensationsprod. — Zur Isolierung der Salze ist das in k. HCl fast unl. $FeCl_3$-Salz besonders geeignet. — Durch W. oder Alkalien werden die Salze in das Cöroxonol, durch Reduktionsmittel in das Cöroxenol übergeführt. — $C_{20}H_{11}O_3Cl$. Nadeln aus HCl-haltiger Essigsäure, F. 185°. — $C_{20}H_{21}O_3Cl \cdot FeCl_3$. Kristalle aus HCl-haltiger Essigsäure, F. 233°. — $C_{20}H_{11}O_3Cl \cdot HgCl_2$. Braunviolette Kristalle, die u. Mk. orange erscheinen, schm. bei 228° nach vorausgehender Zers. — $(C_{20}H_{11}O_3Cl)_2PtCl_4$. Rötlicher Nd., wl. in W., leichter in A. und Eg., zers. sich bei 315°. — $C_{20}H_{11}O_3Br$. Nädelchen aus Essigsäure, schm. bei ca. 115°. — $C_{20}H_{11}O_3Br_3$. Ziegelrote Kristalle aus Br-haltiger Essigsäure; verlieren im Exsikkator Brom. — $C_{20}H_{11}O_3J$. Kaffeebraune, violettschimmernde Kristalle, F. 216°; bildet beim Lösen in Eg. Cöroxenol und Polyjodide. — *Pikrat*. Rotes Kristallpulver; zerfällt beim Lösen in A. in seine Komponenten. — *Chromat*. Dunkelroter, swl. Nd., verpufft beim Erwärmen; zers. sich an der Luft. — *Sulfat* und *Nitrat*. Kristallinische Ndd. — Nach dem für das Fluoran angegebene Verf. entsteht aus dem Dimethylfluoran das dunkelrote *3,13-Dimethylcöroxoniumsulfat* neben einer alkalilöslichen roten Sulfonsäure und einer farblosen alkalilöslichen Verb. — Aus dem Sulfat wird die bei 152° schm. *Carbinolbase* gewonnen, und das Chlorid in das *$FeCl_3$-Salz*, $C_{22}H_{15}O_3Cl \cdot FeCl_3$ verwandelt. Letzteres schm. bei 160°.

Über Cöroxen und seine Derivate. (Mit **Enos Ferrario** u. **Matei Sassu**.) Das *Cöroxenol* (VIII.) wird durch Reduktion des Cöroxonols in alkoh.-alkal. Lsg. oder aus den Cöroxoniumsalzen (Chlorid) durch Reduktion in saurer Lsg. mit Zn, $SnCl_2$ oder HJ, sowie in essigsaurer Lsg. mit Zinkstaub erhalten. Gelbgrüne Täfelchen aus Essigsäure, F. 136°. Die rot gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. Es löst sich in warmer NaOH mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz. Es wird, auch in Lsgg., an der Luft und durch Oxydationsmittel [As_2O_5, Cr_2O_3, $K_3Fe(CN)_6$] leicht zu Cöroxoniumsalzen oxydiert. — Das *Acetylcöroxenol*, $C_{20}H_{11}O_3 \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht bei der Reduktion der Cöroxoniumsalze in Ggw. von Acetanhydrid. Zusammengewachsene, gelbe Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 212°, l. in organischen Solvenzien mit gelber Fluoreszenz; unl. in Alkalien; oxydiert sich nicht an der Luft; wird beim Kochen mit alkoh. NaOH zu Cöroxenol verseift. — Neben Cöroxonol bildet sich das Cöroxenol beim Erwärmen von Phenylxanthencarbonsäure (Hydrofluoransäure) mit konz. H_2SO_4 auf 100°. — Bei 1-stdg. Kochen des Cöroxenols oder der Cöroxoniumsalze mit HJ (D. 1,6) und P, sowie bei der Zinkstaubdest. des Cöroxenols entsteht das *Cöroxen* (III.). Tiefgelbe Blättchen aus sd. Eg., F. 153°; unl. in W., wl. in sd. A. und Methylalkohol, ll. in Chlf., Bzl. und Lg.; unl. in NaOH. Die Lsgg. fluoreszieren gelbgrün. Es ist an der Luft u. gegen schwache Oxydationsmittel beständig. Die rot gefärbte und gelb fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen oberhalb 50° violett gefärbt; durch W. wird sie unter Abscheidung des Cöroxens entfärbt. In essigsaurer und mineralsaurer Lsg. läßt sich das Cöroxen zu Cöroxoniumsalzen oxydieren (CrO_3 + Eg;

$PbO_2 + H_2SO_4$). — Aus Phenylmagnesiumbromid u. Cöroxonoläthyläther entsteht das *10-Phenylcöroxen*, $C_{20}H_{10}O \cdot C_6H_5$; orangerote Kristalle aus Eg. oder A.; F. 188°; sublimiert bei höherem Erhitzen unter Entw. eines fluoreszierenden Dampfes; ll. in KW-stoffen; ist mit Wasserdampf etwas flüchtig; wird aus der orangefarbenen Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. unter Entfärbung der Lsg. gefällt. Von schwachen Oxydationsmitteln wird es nicht angegriffen. Die mit H_2SO_4 versetzte Eg.-Lösung wird durch CrO_3 oder PbO_2 unter Verschwinden der Fluoreszenz ziegelrot gefärbt, aus der erhaltenen Lsg. wird durch W. ein farbloser Körper gefällt.

VII. 

VIII. 

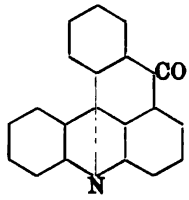
IX. 

Synthese der Cöroxoniumsalze aus 1-Oxyanthrachinon. (Mit **Eduard Laube**. Kurzes Ref. nach LAUBE S. 439.) Der nach dem DRP. 158531 (C. **1905**. I. 1517) aus 1-Nitroanthrachinon oder 1-Anthrachinonsulfosäure dargestellte *Phenoläther des 1-Oxyanthrachinons*, $C_{14}H_7O_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, wird in hellrotgelben, sublimierbaren Kristallen erhalten; F. 145°; sll. in Bzl., Toluol und Lg., wl. in h. A., unl. in W., etwas flüchtig mit Wasserdämpfen; wird aus der dunkelroten Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. unverändert gefällt. — Erhitzt man 1 Tl. des Ä. mit 20 Tln. einer 65—70%ig. H_2SO_4 8 Stdn. auf 160—180°, so entsteht neben geringen Mengen Sulfosäure das *Cöroxoniumsulfat*. Die Kondensation kann auch durch die 20-fache Menge $ZnCl_2$ in Eg. unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem HCl bewirkt werden. — *β-Naphtoläther des 1-Oxyanthrachinons*, $C_{24}H_{14}O_2$. Gelbe Kristalle aus Bzl., F. ca. 180°; ll. in Bzl., Ä. und Eg., weniger in A. und Lg. Die olivgrüne Lsg. in kons. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen auf 100° dunkelkarmin. — *β-Benzocöroxoniumsalze. Chlorid.* Ll. Nadeln. — *Nitrat.* Ll. Nadeln. — *Sulfat.* Wl. — *Jodid.* Violettes, unl. Kristallpulver. — *Pt-Sals.* Scharlachrot. — *β-Benzocöroxonol*, $C_{24}H_{14}O_3$. Farbloser, an der Luft veränderlicher Nd., kann aus Bzl. kristallisiert werden; gibt mit SS. farbige Salze. — *Äthyläther*, $C_{26}H_{18}O_3$. Fast farblose, bei 193—194° schm. Kristalle. — *Acetylderivat des β-Benzocöroxenols.* Gelbbraune Kristalle aus A., F. ca. 206°; l. mit Fluoreszenz in den gebräuchlichen Solvenzien außer W.

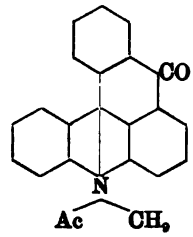
Über Cörthiënderivate. (Mit **August Würsch**.) Thiophenolkalium, das durch 1½-stdg. Erhitzen von 5 g Thiophenol und 4 g KOH auf 150° erhalten wird, gibt mit α-anthrachinonsulfosaurem K bei 170° den *Thiophenoläther des Erythrooxyanthrachinons*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 185°; ll. in A. und Bzl.; sublimierbar; die dunkelgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. Der Ä. wird durch NaOH und NH_3 leicht verändert; beim Erwärmen mit alkoh. Alkalien gibt er Erythrooxyanthrachinon. — Bei 30-stdg. Erhitzen des Ä. mit 70%ig. H_2SO_4 auf 170° oder in kürzerer Zeit auf 180° entsteht eine Lsg. des *Cörthioniumsulfats* (IX.). Aus dieser wird durch W. das wl., schwarzviolette Salz gefällt oder durch Kochen mit 15%ig. HCl und Fällen der Chloridlsg. mit $FeCl_3$ das *$FeCl_3$-Salz* erhalten. — $C_{30}H_{11}OClS \cdot FeCl_3$. Violettschwarze Kristalle, schm. bei ca. 227° unter Zers.; läßt sich teilweise unverändert aus Essigsäure + wenig HCl umkristallisieren; wird durch W. in $FeCl_3$ und *Cörthionol* zers. — Letztere Verb. (VII.) entsteht beim Verdünnen der obigen Chloridlsg. mit W. oder beim

Neutralisieren derselben mit Alkalien; wenig gefärbte Prismen aus Bzl., schm. bei 220° unter Zers. nach vorangehender Dunkelfärbung; in verd. SS. mit violetter Farbe l. — Das durch Reduktion der Cörthioniumsalze oder der Carbinolbase dargestellte *Cörthionol* (VIII.) ist ein hellgelber Körper, der in Ä., A. etc. eine grüne

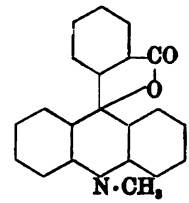
X.



XI.



XII.

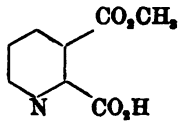


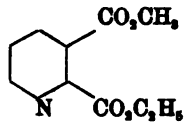
Fluoreszenz zeigt. Seine Lsg. in w. Alkalien ist dunkelviolett gefärbt. Durch schwache Oxydationsmittel wird er in die Carbinolbase, bezw. ihre Salze zurückverwandelt.

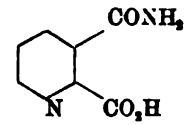
Über Cöramidenderivate. (Mit **Carl Schenk, Enos Ferrario** und **Matei Sassu.**) Von DANNEMANN und GATTERMANN (Ztschr. f. Farbenindustrie **1**. 325) wurde aus Akridylbenzoesäure und Phosphorsäure das *Cöramidonin* (X.) erhalten. Zweckmäßig wird die S. zur Kondensation zunächst 12 Stdn. mit 65%ig. H_2SO_4 auf 165° und dann weitere 8 Stdn. auf 180° unter gleichzeitiger Erhöhung der H_2SO_4-Konzentration auf 70% erwärmt oder in kons. H_2SO_4-Lsg. bei höchstens 10° mit einer H_2SO_4 von 30% Anhydridgehalt behandelt. Goldgelbe Blättchen aus Methylalkohol, gelbgrüne, metallglänzende Nadeln aus Bzl., F. 206°; l. in kons. H_2SO_4 mit blutroter Farbe, in Eg. gelb, in Pyridin goldgelb. — *Tertiäre Salze des Cöramidoniums.* $(C_{10}H_{12}ONCl)_2PtCl_4$. Glänzender, roter Nd., F. 260°; wl. in W., ll. in A. und Eg. — *Pikrat,* $C_{26}H_{14}O_9N_4$. Rote Kristalle, F. 241°. — *Quaternäre Cöramidoniumsalze* (XI.). Das *methylschwefelsaure Salz,* das aus Dimethylsulfat und Cöramidonin in Bzl. bei 100°, bezw. 120° erhalten wird, bildet samtrote Blättchen. Seine wss. Lsg. färbt Seide gelbrot, tannierte Baumwolle seifenecht braunrot. — *Pikrat,* $C_{27}H_{16}O_9N_4$. Rote Kristalle, F. 208°. — *Jodmethylat,* $C_{21}H_{14}ONJ$. Braunrote Nadeln, schm. bei 218° unter B. von CH_3J; l. in sd. W. — *Nitrat.* Braunrote Kristalle, F. 188—189°; ll. in W. — Aus den quaternären Salzen entsteht durch NaOH das *N-Methylcöramidonol* (VII.), gelbe Kristalle aus A., unl. in W., ll. in Bzl., PAe., Lg., Chlf., Toluol. — *Äthyläther.* Täfelchen aus absol. A., F. 152°. — *Methyläther.* Braune, metallglänzende Blättchen, F. 155°. — Nach dem oben für das Fluoran angegebenen Verf. werden aus dem von DECKER und HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1002; C. **1904**. I. 1275) beschriebenen Lakton der Oxydihydromethylphenylakridincarbonsäure (XII.) durch rauchende H_2SO_4 das *N-Methylcöramidoniumsulfat* und aus diesem die eben beschriebene Carbinolbase und ihre Salze erhalten. — Durch Reduktion des Cöramidonins in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit verschiedenen Reduktionsmitteln entsteht das *Cöramidenol* (VIII.); löst sich in Ä. und Bzl. mit dunkelroter Farbe und rotgelber Fluoreszenz; ist in verd. SS. unl. Die Lsg. in w. Alkalien ist dunkelrot gefärbt. Es wird an der Luft sehr leicht oxydiert. — Seine beständigere *Acetylverb.,* $C_{20}H_{19}ON{\cdot}CO{\cdot}CH_3$, erhält man bei der Reduktion des Cöramidonins mit Zinkstaub in Ggw. von Acetanhydrid; dunkelrote Kristalle, F. 254°; löst sich mit gelber Fluoreszenz, unl. in Alkalien; geht beim Kochen mit diesen wieder in Cöramidonin über. (LIEBIGS Ann. **348**. 210—50. 27/7. [29/3.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Alfred Kirpal, *Über Chinolinsäureester.* Neben dem Chinolinsäure-α-methyl-

ester, der sich bei Einw. von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid als Hauptprod. bildet (Monatshefte f. Chemie **20**. 766; **21**. 957; C. **99**. II. 878; **1901** I. 329), läfst sich auch der β-Methylester (I.) in geringen Mengen erhalten, er läfst sich über das Säurechlorid in den Chinolinsäure-α-äthyl-β-methylester (II.) umwandeln und auch Rkk. der Estersäure mit Metallsalzen sprechen dafür, dafs sich dieses freie Carboxyl in α-Stellung befindet. Zwischen den Salzen der Pikolinsäure und der Chinolin-β-methylestersäure einerseits u. den Rkk. der Nikotinsäure u. jenen der Chinolin-α-methylestersäure andererseits ist ein Parallelismus zu erkennen (Tabelle s. Original). — Die nunmehr abgeschlossene Reihe der sauren Ester der Chinolinsäure u. Cinchomeronsäure bildet ein Beispiel zur Prüfung der von WEGSCHEIDER für asymmetrische Dicarbonsäuren aufgestellten Esterregeln.

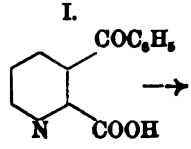
I. 

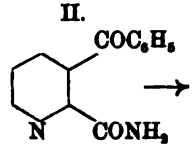
II. 

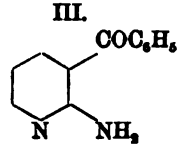
III. 

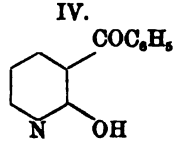
Experimenteller Teil. *Chinolinsäure-α-methylester;* tafelige, trikline Kristalle (nach GAREISS); wl. in kons. NH_3. — NH_4-Salz; wl. — *Chinolinsäure-β-methylester* (I.); rhombische Kriställchen (nach GAREISS), F. 106° (aus Bzl.), spaltet bei 120° CO_2 ab unter B. von Nikotinsäuremethylester; l. in allen üblichen Solvenzien, ll. in W.; durch W. schwer verseifbar, ll. in kons. NH_3, gibt mit Eisensulfat rotgelbe Färbung. — Cu-Salz; aus der h. Lsg. und überschüssigem Kupferacetat; violettblaue Prismen; gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid das *Chlorid des Chinolinsäure-β-methylesters;* farblose Kristallmasse; dieses löst sich in A. zu *Chinolinsäure-α-äthyl-β-methylester* (II.); Öl; Pt-Salz; strohgelbe Nadeln, F. 174°. — *Chinolin-β-aminsäure* (III.); das NH_4-Salz entsteht aus Chinolinsäure-α-methylester und konz. NH_3; man leitet in die vom überschüssigen NH_3 befreite Lsg. SO_2 ein; farblose Prismen, F. 160° unter NH_3-Abspaltung und B. von *Chinolinsäureimid*, $C_7H_6O_2N_2$; Kristalle (aus Eg.); F. 230°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 363—70. 24/6. [15/3.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Alfred Kirpal, *Zur Struktur der β-Benzoylpikolinsäure.* Der durch Einw. von *Benzol auf Chinolinsäureanhydrid* bei Ggw. von $AlCl_3$ entstehende Körper ist tatsächlich β-Benzoylpikolinsäure (BERNTHSEN, METTEGANG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1208), obwohl bei Rkk. ähnlicher Art, besonders in der Chinolinsäurereihe, molekulare Umlagerungen beobachtet worden sind. Die erhaltene Säure liefs sich nämlich nach der HOFMANNschen Rk. abbauen zu einem Amin (III.), welches sich bei der Diazotierung und beim Umkochen in α-Oxy-β-phenylpyridylketon (IV.) verwandelte. Dieses wurde an der Identität mit einem aus α-Oxynikotinsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ hergestellten Produkt erkannt. Warum sich bei Chinolinsäure-

I. 

II. 

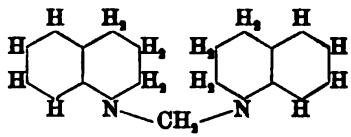
III. 

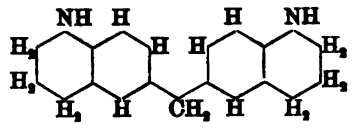
IV. 

anhydrid Benzol in β-, Methylalkohol u. NH_3 aber in α-Stellung (vgl. Monatshefte f. Chemie **21**. 957; C. **1901**. I. 329), bei Cinchomeronsäureanhydrid aber alle drei Körper an gleicher Stelle anlagern, ist noch zu untersuchen. Die Oxydation des α-Aminophenylpyridylketons (II.), welche auch zum Konstitutionsbeweis herangezogen wurde, ergab nur Benzoesäure und anscheinend einen weitgehenden Zerfall des Pyridinkerns.

Experimenteller Teil. *β-Benzoylpikolinsäure* (I.); gibt mit $FeSO_4$ Rotfärbung; bei Einw. von NH_3 auf den Methylester entsteht nach JEITELES (vgl. auch H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **27**. 31; C. **1906**. I. 1235) das NH_4-Salz der S., nicht das Amid; letzteres, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, entsteht aus dem Säurechlorid und gekühltem NH_3; quadratische Täfelchen (aus W. oder A.), F. 175°, wl. in W., l. in h. A.; wird von kochendem W. nur schwer verseift. — *α-Amino-β-phenylpyridylketon*, $C_{12}H_{10}ON_2$ (III.); man löst 5 g β-Benzoylpikolinsäureamid in wenig NaOH, fügt bis zur Gelbfärbung Bromlauge zu, welche im Liter 6 g Br und 15 g NaOH enthält, verd. auf 10 l und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade; schwach gelbe Nadeln, F. 145° (aus W.). — *α-Oxy-β-phenylpyridylketon*, $C_{12}H_9O_2N$ (IV.); aus 2 g α-Amino-β-benzoylchlorid, gelöst in verd. H_2SO_4 und 1 g $NaNO_2$, gelöst in W.; aus α-Oxynikotinsäurechlorid (s. Einleitung); farblose Nadeln, F. 149°, die wss. Lsg. gibt mit Eisensulfat Rosafärbung. — *α-Oxynikotinsäurechlorid*, $C_6H_4O_2NCl$; aus α-Oxynikotinsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid; gelbe Nädelchen, F. 225° unter Zers., spaltet bei längerem Erhitzen auf 100° HCl ab. — *α-Oxynikotinsäuremethylester*; aus der S., beim Erhitzen mit Methylalkohol u. 1 Tropfen H_2SO_4; aus dem Chlorid u. Methylalkohol; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 153°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 371—78. 24/6. [22/3.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

R. A. Weerman, *Die Wirkung von Formaldehyd auf das Tetrahydrochinolin.* Vf. hat die Fortsetzung einer von **J. C. de Ruyter de Wildt** auf Veranlassung FRANCHIMONTs 1904 begonnenen Arbeit unternommen, in der bei der Rk. von 1 oder 2 Mol. Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Formaldehyd stets eine Verb. $C_{19}H_{22}N_2$, F. 59,5—60,5°, u. eine Verb. derselben Zus., F. 113—114°, erhalten wurde, während der erwartete Tetrahydrochinolinmethylalkohol nicht zu gewinnen war. Bei Wiederholung der Verss. wurden beide Verbb. $C_{19}H_{22}N_2$ wieder erhalten, die letzte aber in sehr geringer Menge und mit höherem F. 120°. Sie bildete Nädelchen und war wl. in Ä. Mit konz. H_2SO_4 erwärmt, löst sie sich mit roter Farbe und spaltet Formaldehyd ab (Konstitution III. ?). Die andere Verb. kristallisierte in grofsen, rhomboidalen Tafeln u. schm. bei 61—62°. Vf. hält sie für *Ditetrahydrochinolinmethan* (Konstitution I.). Das beim Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. entstehende Chlorhydrat dieser Verb., $C_{19}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$, ist sehr unbeständig. Erwärmt man aber 1,05 g der bei 61° schm. Kristalle 10 Min. mit 10 ccm HCl (1 ccm HCl, D. 1,2, mit 4 ccm W.) auf dem Wasserbade, so erhält man 0,91 g des Chlorhydrats einer neuen Base, $C_{19}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$, das sich bei ca. 210° braun färbt und bei 255° unter vollständiger Zers. schm. Die neue Base selbst, mit Na_2CO_3 daraus abge-

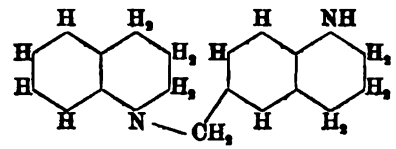
I. 

II. 

schieden, bildet gelbliche Nädelchen, F. 130°, u. wird vom Vf. für *Di-6-tetrahydrochinolinmethan* (Konstitution II.) erklärt.

Wenn man 4 g Tetrahydrochinolin unter Schütteln langsam zu 4 g 40%iger Formaldehydlsg. setzte, nach einigen Stunden in Ä. löste, einmal mit W. auswusch, den Ä. vorsichtig verdampfte u. den Rückstand mit konz. HCN-Lsg. schüttelte und bis zum nächsten Tag stehen liefs, das Prod. der Rk. in Ä. löste, mit $CaCl_2$ trocknete u. im Vakuum destillierte, so erhielt man 2 g einer Fraktion Kp_{20}. 155—166°, die, verseift und aus A. umkristallisiert, weifse Nädelchen, F. 153—154°, dasselbe

Tetrahydrochinolinacetamid, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, lieferten, wie es erhalten wurde, wenn man zu 23 ccm einer Lsg. von 53,4 g $NaHSO_3$ in 100 ccm W. 10 ccm Formaldehydlsg. (35 g in 100 ccm) u. dann 15 g Tetrahydrochinolin setzte, bis zur völligen Lsg. auf dem Wasserbad erwärmte, das auskristallisierende Salz der Sulfosäure w. mit 9,1 g KCN in 15 ccm W. versetzte u. die aus dem sich abscheidenden gelben Öl gewonnene, farblose Fraktion, Kp_{27}. 193—195°, nach der Analyse noch nicht völlig reines *Tetrahydrochinolinacetonitril*, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CN$, mit alkoh. NaOH verseifte. Demnach war oben die B. des Tetrahydrochinolinacetamids über den gesuchten *Tetrahydrochinolinmethylalkohol* verlaufen:

III. 

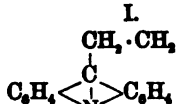
$$C_9H_{10}NH + H_2CO \longrightarrow C_9H_{10}NC_2H_2OH + HCN \searrow C_9H_{10}NCH_2 \cdot CN$$
$$C_9H_{10}NH + HOCH_2 \cdot SO_3Na \longrightarrow C_9H_{10}NCH_2 \cdot SO_3Na + KCN \nearrow \downarrow$$
$$C_9H_{10}NCH_2 \cdot CONH_2.$$

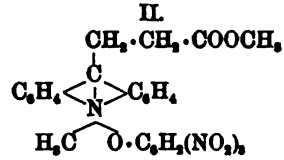
(Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 260—70. [Jan.] Leiden. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

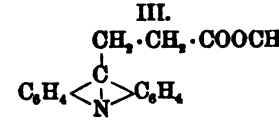
Albert Ernest Dunstan und **James Arthur Stubbs**, *Derivate des 9-Phenylakridins. III. Mitteilung: Über 9-Bromphenylakridin.* Im Anschluſs an die Arbeit von DUNSTAN und OAKLEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 981; C. **1906**. I. 1358) über Chlor- und Bromderivate des *ms*-Phenylakridins haben Vff. behufs eventueller Aufklärung der Konstitution dieser Verbb. zunächst das *9-p-Bromphenylakridin*, $C_6H_4\langle^{C(C_6H_4 \cdot Br)}_{N}\rangle C_6H_4$, synthetisiert. Sie erhitzten 10 g *p-Brombenzoesäure* mit 8 g *Diphenylamin* u. 16 g $ZnCl_2$ 10 Stdn. auf 220—230°, extrahierten die grün fluoreszierende Schmelze mit A., filtrierten in starkes NH_3 hinein, entzogen dem gelbbraunen Nd. den Rest des Diphenylamins mittels k. A. und l. den Rückstand aus Toluol um. Grüngelbe, prismatische Kristalle; F. 234°; ll. in aromatischen KW-stoffen und Essigsäure, schwerer in Alkoholen; von diesen Lagg. fluoresziert die essigsaure am stärksten. — Chlorhydrat. Grünliche Blättchen; F. 267°; wl. in W. — Das leuchtend gelbe Pt-Salz, $(C_{19}H_{12}NBr)_2H_2PtCl_6$, wird bei 270° noch nicht fl. — Nitrat. Olivgrüne, in W. wl. Blättchen; F. 172°. — Das bräunlichgelbe Chromat, $(C_{19}H_{12}NBr)_2H_2CrO_4$, ist bei 250° noch nicht geschm. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{12}NBr \cdot CH_3J$, durch 3-stdg. Erhitzen der Base mit $CH_3J + CH_3 \cdot OH$ auf 130° erhalten, dunkelrote Kriställchen; schm. unter Zers. bei ca. 240°; zl.; die Lagg. fluoreszieren nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2402—4. 21/7. [30/3.] London. East Ham Techn. College.) STELZNER.

Carl Schenk, *Über die Umlagerung der quartären Ammoniumhydroxyde der Akridylpropionsäure.* Nach DECKER und HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1002; C. **1904**. I. 1275) entsteht bei der Einw. von Alkalien auf das Jodmethylat der 9-Akridyl-o-benzoesäure oder ihrer Ester das Akridanolbenzoesäurelakton, während andererseits die Jodmethylate des 9-Benzylakridins u. ähnlicher Cyklamine hierbei gelbe, ungesättigte Basen (z. B. Benzylidenakridon) liefern. — Auf Veranlassung von H. DECKER hat Vf. nunmehr das Verhalten der *β-Akridyl-9-propionsäure* (I.) gegen Alkalien untersucht, die a priori sowohl ein Lakton, wie auch eine ungesättigte S. liefern konnte. — Die Säure I. entsteht nach VOLPI (Gaz. chim. ital. **22**. 552) aus Bernsteinsäureanhydrid + Diphenylamin; sie schm. bei 310° unter

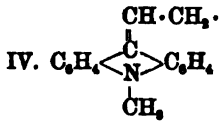
Bräunung, aber ohne CO_2-Entw. Letztere tritt nach Zusatz von $ZnCl_2$ jedoch schon bei 250° ein, und es entsteht (in kleiner Menge) *9-Äthylakridin*, $C_{15}H_9(C_2H_5)N$. — *Methylester*, $C_{15}H_8N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3)$. Kristalle; F. 95°; läßt sich durch 2-stdg. Kochen mit NaOH verseifen. — Jodhydrat, $C_{17}H_{16}O_2NJ$. Orange Nadeln; F. 205° unter Gasentw.; ll. in h. A., wl. in h. W. — Pikrat, $C_{23}H_{18}O_9N_4$. Gelbe Tafeln aus A.; F. 222°. — Erhitzt man den Methylester mit Dimethylsulfat 2 Stdn. auf 120°, löst die Schmelze in W. und fällt unveränderten Ester mit $NaHCO_3$ aus, so enthält das Filtrat ein *quartäres Salz des N-methylierten Esters*, aus welchem man mit Trinitrophenol das *Pikrat* II. gewinnt; Kristalle aus A.; F. 210°; wird im Gegensatz zu dem oben erwähnten tertiären Salz von W., A. oder $NaHCO_3$ nicht zers. — *Akridylpropionsäureäthylester*, $C_{18}H_{17}O_2N$. Nadeln aus A. + W.; F. 83°; sll. in A. — Pikrat, $C_{24}H_{20}O_9N_4$. Kristalle aus A.; F. 192°. — Setzt man aus einem quartären Salz vom Typus II. das Hydroxyd III. in Freiheit, so bewirkt ein Überschuß

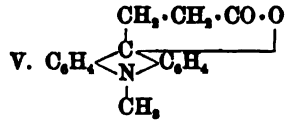
I. 

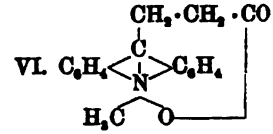
II. 

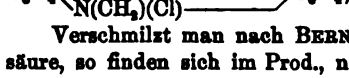
III. 

an NaOH schon in der Kälte Verseifung und Umlagerung, und es fällt das in Ä., Bzl. und A. ll. *Lakton* (V.) aus; da der Nd. jedoch anfangs ölig ist, so entsteht intermediär vielleicht die *ungesättigte S.* IV., die sich dann zu V. isomerisiert. Letzteres Lakton ist viel unbeständiger als das früher beschriebene, analoge Derivat

IV. 

V. 

VI. 

der Akridylbenzoesäure; schon in schwach alkal. Lsg. wandelt es sich unter Auftreten einer gelben Farbe und starker Fluoreszenz in das *Betain* VI. um, und beim Lösen in warmer, verdünnter HCl geht es in *β-Akridyl-9-propionsäurechlormethylat*,  , über. Braungelbe Rosetten; F. 260° unter Zers.

Verschmilzt man nach BERNTHSEN 2 Mol. Diphenylamin mit 1 Mol. Bernsteinsäure, so finden sich im Prod., neben Akridylpropionsäure, reichliche Mengen einer Base, die vielleicht *symm. Di-ms-akridyläthan*, $C_{15}H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{15}H_9N$, ist. Gelbe Kristalle; F. ca. 92°; bildet rotviolette Salze; Lsg. in kons. H_2SO_4 gelb mit gelbgrüner Fluoreszenz. Das Pikrat schm. bei 113—114°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2424—27. 21/7. [27/6.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Karl Kaas, *Über den Phosphorgehalt von Hühnereiweiß.* Im kristallisierten Hühnereiweiß (*Ovalbumin*), das aus frischen Eiern nach dem von HOPKINS und PINKUS (Journ. of Physiology **23**. 130; C. **98**. II. 436) abgeänderten HOFMEISTERschen Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **14**. 165) dargestellt worden war, fand Vf. 0,919% P, im mit Eg. und Nitrit desamidierten 2,42% P, so daß beim Desamidieren eine Anreicherung des P-Gehaltes stattgefunden hatte. Das nicht desamidierte zeigte anfänglich 3,06% P, bei weiterer Umfällung bei der siebenten Fraktion 1,73% P. Rohes, im Exsikkator getrocknetes Eiereiweiß aus einem ganz frischen Ei, das noch warm vom Dotter getrennt wurde, hatte 0,155% P, ein vom gleichen Huhn gelegtes Ei, bei welchem Dotter und Eiweiß nach etwa 1 Monat getrennt

wurden, 0,228%. In einem älteren nach HAMMARSTEN dargestellten reinen Eierweifs wurde kein, in einem zweiten nach HOFMEISTER-HOPKINS-PINKUS dargestellten und durch Dialyse noch von $(NH_4)_2SO_4$ befreiten — der Inhalt des Dialysators wurde im Vakuum bei 40° eingedampft u. getrocknet — 0,352% P. — Der Gehalt des Ovalbumins an P scheint demnach sehr schwankend zu sein; durch längeres Liegen von Roheiweifs dürfte eine Zunahme des P-Gehaltes im Eiklar, wohl infolge Diffusion aus dem Dotter, stattfinden. Die Best. des P geschah durch Schmelzen mit NaOH und Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel, Lösen der Schmelze in W., Ansäuern mit HNO_3, Fällen mit Ammoniummolybdat und Überführen des Mo-Niederschlages in Ammoniummagnesiumphosphat.

In einer Fufsnote bemerkt **Zd. H. Skraup**, dafs nunmehr feststeht, dafs kristallinisches Ovalbumin sehr häufig P enthält, dessen Menge wechselt. Vielleicht haben Rasse und Futter der Hühner darauf Einfluſs. Wahrscheinlich ist der P konstitutionell darin enthalten u. sein Gehalt wechselt wie die N-haltigen primären Spaltungsstücke auch, z. B. im Kaseïn und den Edestinen. (Monatshefte f. Chemie **27**. 403—10. 24/6. [5/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Eugen Petry, *Über die Einwirkung des Labfermentes auf Kaseïn.* Wie Unterss. des Vf. zeigen, bleibt die Labwrkg. nicht bei der B. von Parakaseïn und einer Spur einer als Molkeneiweifs bekannten Albumose stehen, sondern ersteres erfährt eine weitere Umwandlung in ein durch Kalk nicht mehr fällbares Kaseïnderivat und unterliegt zu einem sehr bedeutenden Anteile einer weiteren Aufspaltung. Als Prodd. der letzteren liefsen sich sekundäre und primäre Albumosen nachweisen. Die proteolytische Wrk. des Labs als etwas prinzipiell Verschiedenes von der peptischen Spaltung anzusehen, liegt kein Grund vor: es handelt sich auch hier um eine tiefgehende Spaltung des Kaseïnmolekülś. Eine merkliche Abspaltung von Molkeneiweifs fand bereits bei niedriger Temperatur statt. Die Vermutung verschiedener Autoren, dafs die Molkeneiweifsbildung dem SCHÜTZschen Gesetze folge, konnte Vf. bestätigen. Auf die einzelnen Eiweifskörper wirken die Labextrakte in sehr ungleicher Weise ein: gelöstes Serumalbumin, Gelatine und gekochtes Eieralbumin greifen sie gar nicht an, koaguliertes Serumalbumin in äufserst geringem Mafse, Kaseïn hingegen bereits bei neutraler Rk. und niederen Temperaturen. Es mufs also neben dem Pepsin ein anderes proteolytisches Ferment vorhanden sein, das nur auf das Kaseïn allein einzuwirken vermag. Anwesenheit von Kalksals hemmt die Wirksamkeit dieses Fermentes vollständig. (Bezüglich näheres vergl. Original.) — Um die Beziehungen der Milchgewinnung zur proteolytischen Wirksamkeit des Labfermentes festzustellen, untersuchte Vf. zunächst, ob ein Parallelismus zwischen der Gerinnungszeit und der im Momente der Gerinnung abgespaltenen Menge Molkeneiweifs besteht. Die Verss. zeigen, dafs letztere nicht als für den Zeitpunkt der Gerinnung mafsgebend anzusehen ist. Weiterhin ergibt es sich, dafs die spaltende Komponente des Fermentes gegen Alkalicarbonat entschieden weniger resistent wie die koagulierende ist, was gegen die substantielle Einheitlichkeit beider Fermentwrkgg. spricht. Vf. gelang es auch, durch Digestion einer Lablsg. mit Alkalicarbonat ein Präparat zu erhalten, das bei erhaltener koagulierender Fähigkeit eine spaltende Wrkg. auf Kaseïn nicht mehr auszuüben vermochte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 339—64. Juli. Graz. Mediz. Klinik). RONA.

K. Spiro, *Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges. 3. Mitteilung.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 485; C. **1906**. I. 573.) Bei der Parakaseïnausfällung handelt es sich um eine chemische, erst in der Wärme stattfindende Rk.; sie ist bezüglich der Temperatur auch von der Menge der Ca-Ionen abhängig. Die Verss. des Vfs. zeigen von neuem, dafs auch reinstes *Kaseïn* durch das Labferment

in kürzester Zeit in nachweisbarer Menge gespalten wird. Diese proteolytische Wrkg. kommt dem Labpräparate selbst und nicht dem beigemengten Pepsin zu. Einen Zusammenhang zwischen der verdauenden und der koagulierenden Wrkg. zu behaupten oder zu leugnen, ist noch verfrüht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 365—69. Juli. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

Wl. Sadikow, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe. IV. Mitteilung. Das Verhalten gegen Salzlösungen und Säure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 234 bis 240. 23/7. — C. 1906. I. 475.) V. ZAWIDZKI.

Physiologische Chemie.

Sigmund Fränkel und **Max Hamburg**, *Über Diastase. 1. Mitteilung. Versuche zur Herstellung von Reindiastase und deren Eigenschaften.* Zur Darst. von reiner Diastase werden 5 kg Malzschrot mit 15 l W. von 25° eingemaischt; nach einstündigem Umrühren überläßt man die Maische einer $^1/_2$-stündigen Ruhe, dann koliert man und preßt den Rückstand aus. Man bestimmt in abgemessenen Mengen des wss. Auszuges die diastatische Kraft in Bezug auf Verflüssigung und Verzuckerung und versetzt mit einer (an einer Probe vorher bestimmten Menge) Bleiessiglsg., filtriert durch Papier, zieht die gesamte Lsg. durch große sterile Pukalfilter rasch in sterile Flaschen und läßt nach Impfen mit einer geringen Menge einer Reinkultur von Frohberghefe bei 28° vergären. Sobald die Gärung zu Ende ist, zieht man wieder durch Pukalfilter in einen vorher sterilisierten Vakuumapparat ein, destilliert die Lsg. bei 10 mm Hg und engt auf ca. 500 ein. Bei Sauerwerden der Lsg. neutralisiert man mit sterilisiertem, kohlensaurem Kalk. Nun wird die Lsg. mit einer Mischung von Frohberg- und Logoshefe vergoren, die Lsg. nach dem Filtrieren durch Pukalfilter im Vakuum zum Sirup eingeengt, der durch Eintragen im absol. Vakuum über H_2SO_4 in ein Pulver verwandelt wird. Auf diese Weise erhält man eine von gärbarem und reduzierendem Kohlehydrat wie von Eiweiß freie Substanz. — Verss., aus den eiweiß- und kohlehydratfreien Lagg. die reine Diastase an ein anorganisches Kolloid zu binden, hatten ein negatives Resultat. Auch der elektrische Strom selbst bei sehr hohen Spannungen befähigt die Diastase durch poröse Diaphragmen weder nach der einen, noch nach der anderen Richtung elektrosmotisch zu wandern. Mit Hilfe des Ultramikroskopes läßt sich ein das Licht reflektierendes System nachweisen, das jedoch so klein ist, daß es durch das Ultramikroskop nicht mehr aufgelöst werden kann und poröse Tonfilter zu passieren vermag. — Wurde die Diastaselsg. gegen gekochtes Brunnenwasser dialysiert, so konnte eine ziemlich deutliche Trennung der beiden Hauptgruppen der Diastasen, der Stärke verflüssigenden und der Stärke verzuckernden, erzielt werden. In das W. gehen vornehmlich die verzuckernden Diastasen hinein, während die verflüssigenden innerhalb der Dialysiermembran bleiben. Das reine Diastasenpräparat ist chemischen Einflüssen gegenüber (wie W., A., Aceton) ungemein empfindlich. — Das Präparat ist ein lichtgelbes, in W. ll., in A. unl. Pulver, keine Biuret- und Xanthoproteinrk.; mit alkal. Bleilsg. gekocht, keine Schwarzfärbung; zeigt spurenweise MILLONsche Rk. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, MOLISCHsche Rk. positiv, schwache Pentosenrk. Näheres siehe Original. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. 8. 389—98. Juli. Wien. Lab. der SPIEGLERschen Stiftung). RONA.

A. W. K. de Jong, *Die Alkaloide der Koka.* Die Verringerung des Alkaloidgehaltes in den Blättern der Kokapflanze mit dem Alter ist durch ihr Größerwerden verursacht. Die B. der Alkaloide erfolgt hauptsächlich in dem Blatt am Gipfel.

Beim Absterben des Blattes verringert sich der Alkaloidgehalt langsam, ohne auch im toten Blatt ganz verschwunden zu sein. Mit dem Alter der Pflanze ändert sich der Alkaloidgehalt der Blätter nicht. Mit dem Alter des Blattes bildet sich Cinnamylcocain in Cocain um. (Rev. trav. chim. Pays-Bas **25**. 233—37. Februar. Buitenzorg.) LEIMBACH.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Die chemische Zusammensetzung des Faserstoffs des Zuckerrohrs* Der Gehalt an Faserstoff, der für Cheribonrohr immer nahe um 10% geschwankt hatte, war bei neu eingeführten Zuckerrohrarten höher, durchschnittlich 13%, im Maximum 17%. Vf. hat eine grofse Anzahl Zuckerrohrarten verschiedenster Herkunft untersucht und die Resultate der Unters. in mehreren Tabellen zusammengestellt. Insbesondere wird dabei die Verschiedenheit des Brennwertes der einzelnen Zuckerarten hervorgehoben und nachgewiesen, dafs sie nicht in chemischen Verschiedenheiten der Faser seine Ursache hat, sondern wesentlich in der bald holzigen, bald schwammigen Struktur. Faserstoff von schwarzem Cheribonrohr hatte folgende Zus., und ähnlich war die Zus. der anderen untersuchten Faserstoffe: 55,94% Zellulose, 22,33% Pentosan, 1,98% Asche, 2,0% Eiweifs etc. Die wasserfreie Asche bestand im Mittel aus 80,57% Kieselsäure, 6,87% Eisen- u. Calciumphosphat, 0,86% Ca-Carbonat und 11,70% Kaliumcarbonat und -oxyd. Die Elementaranalyse zeigte wieder für schwarzes Cheribonrohr 6,67% H und 46,33% O an, für andere Rohre nahe denselben Wert. (Archief voor de Java-Suikerindustrie **1906**. Afl. Nr. 7. Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in West-Java „Kagok" te Pekalongan Nr. 91. 1—20. Juli. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

Henry G. Smith, *Einige neue chemische Entdeckungen im Gebiet des Eukalyptus.* Vf. bespricht einige neuere Arbeiten über das V. von gelatinierenden u. nicht gelatinierenden Tanninen, auch von kristallisierten Körpern, wie Aromadendrin u. Eudesmin, in den Kinos oder adstringierenden Ausschwitzungen der verschiedenen Eukalyptusarten, über das für einzelne Eukalyptus besonders charakteristische V. von Ca-Oxalat in der Rinde und über die Zus. der Öle und zeigt, ein wie wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung der botanisch oft schwer unterscheidbaren Spezies die Chemie liefern kann. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 101—2. 28/7.) LEIMBACH.

H. Micheels und **P. De Heen**, *Bemerkung über die Reizwirkung des Mangans auf die Keimung.* Kolloidale Mn-Lsg. ist in noch etwas stärkerem Mafse als kolloidale Zinnlsg. ein Reizmittel für die pflanzliche Ernährung und spielt den in den Keimen aufgespeicherten Reservestoffen gegenüber die Rolle einer Diastase, eines Ferments. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 288—89. 8/5.* Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

H. Micheels und **P. De Heen**, *Bemerkung über die Wirkung des Ozons auf keimende Körner.* In zwei Verss. zeigt sich deutlich die schädliche Wrkg. weniger auf die Zahl der Keimungen, als auf das Gewicht, deutlich auch auf die Länge des ersten Blattes, vor allem aber auf die Länge der Wurzeln, die in einem Vers. ca. $^1/_{11}$, im anderen ca. $^1/_7$ cm der Länge erreicht haben, bis zu der sie ohne Ozon gewachsen sind. Vff. halten es trotzdem nicht für ausgeschlossen, dafs das Ozon unter gewissen Umständen auch günstig auf die Keimung wirkt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 364—67. 2/6.* Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

Armand Manasse, *Über den Gehalt des Eidotters an Lecithin.* Nach den Unterss. des Vfs. ergibt sich als Durchschnittswert des Gehaltes von feuchtem

Hühnereigelb an Lecithin 9,41%. (Biochem. Ztschr. 1. 246—52. 27/7. [30/6.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Th. R. Offer, *Über eine neue Gruppe von stickstoffhaltigen Kohlehydraten.* 15 kg Pferdeleber wurden mit 30 l sd. W. extrahiert, der Extrakt mit Zinkacetat enteiweifst, mit absol. A. versetzt, das Filtrat vom Zink befreit, im Vakuum auf $^1/_2$ l eingeengt, die Fl. mit Methylalkohol versetzt, wobei ein Nd. entstand. Der Nd. wurde, im W. gel., mit H_2SO_4 versetzt und mit Phosphorwolframsäure gefällt, das Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert, im Vakuum eingeengt und mit Methylalkohol gefällt, der Nd., in W. gel., mit Kupferchlorid versetzt und mit Methylalkohol gefällt. Der getrocknete amorphe Nd. ist in W., A., Methylalkohol, Ä. unl.; in verd. SS. l. — FEHLINGsche Lsg. wird erst nach Kochen mit starker HCl reduziert. Mit Phloroglucin und HCl, wie mit Orcin u. HCl charakteristische Pentosenrk. Die Substanz enthält 7,53% Asche. Zus. auf aschefreie Substanz berechnet, entsprechend der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_7(CuO)_2$. Der Körper ist vielleicht als Biose eines Pentosamins, also als *Dipentosamin* aufzufassen. — Aus der methylalkoholischen Lsg. konnte noch (vgl. Original) eine in W. ll., in A. l., in Ä. und Methylalkohol unl. Substanz, die die FEHLINGsche Lsg. erst nach Kochen mit HCl reduziert und die Pentosenrk. zeigte, isoliert werden. 6,11% Asche. Zus. der Barytverb. (auf aschefreie Substanz berechnet) entspricht der Formel $C_{14}H_{22}N_2O_9Ba$. Vielleicht liegt hier ein *diacetyliertes Dipentosamin* vor. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 399—405. Juli. Wien. Lab. der L. SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

Alexis von Drjewezki, *Über den Einfluſs der alkalischen Reaktion auf die autolytischen Vorgänge in der Leber.* Aus den Verss. geht hervor, daſs die Autolyse in einem alkal. Medium von der Konzentration 0,2—0,3% in derselben Weise wie unter gewöhnlichen Bedingungen vor sich geht, nur werden die Eiweiſskörper unter dem Einfluſs der Alkalien viel langsamer gespalten. Bei einem Alkaligehalt von 0,5% Na_2CO_3 — eine Alkaleszenz, die die des Blutes übersteigt — findet eine Autolyse nicht mehr statt. — Bei der gewöhnlichen Autolyse entstehen Albumosen in ganz beträchtlichen Mengen. — Aus der „Monoaminosäuren-N-Fraktion“ konnte Vf. mittels der Naphtylcyanatmethode Glykokoll, und als Hauptanteil der Fraktion, Leucin isolieren. (Biochem. Ztschr. 1. 229—45. 27/7. [28/6.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

H. Dreser, *Über die „freie Salzsäure“ des Magensaftes.* Die Unters. der nach dem „Probefrühstück“ (nach EWALD) ausgeheberten und filtrierten Magensäfte auf HCl geschah folgendermaſsen: Zunächst wurde die Acidität durch Tüpfeln auf Kongopapier mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert, entsprechend dem so ermittelten Gehalt an „freier“ HCl wurde eine 0,1-n. HCl entsprechend mit W. verd. u. diese Verdünnung ebenfalls gegen $^1/_{10}$-n. NaOH durch Tüpfeln mit Kongopapier titriert. Auf diese Best. der Acidität folgte die Vergleichung der „Acidität“ der Magensaftsäure mit der zugehörigen, auf dieselbe Acidität gegen Kongo verd. HCl, indem zu beiden Fll. als „Bodenkörper“ die in reinem W. unl. Salze Bariumchromat, bezw. Bariumoxalat in Überschuſs zugesetzt wurden. Beide zu vergleichenden Fll. wurden dann klar filtriert, das in einem genau abgemessenen Volumen aus dem unl. Salze in Lsg. übergeführte Baryt als Sulfat bestimmt u. prozentisch die $BaSO_4$-Menge aus jedem Magensaft mit derjenigen aus der zugehörigen HCl verglichen. Als Maximum der Acidität wurden bei den Unterss. 95% der HCl beobachtet, gewöhnlich betrug sie nur 70—80% der HCl. — Bezüglich des Einflusses der Temperatur bei der Best. der Acidität, wie die Verwendung dieses Einflusses zur Berechnung der chemischen Arbeitsleistung einer Magensalzsäure siehe Original. — Zur Erforschung der Frage,

welche Acidität eine Magensaftsäure für eine erfolgreiche Pepsinverdauung besitzen muſs, schwächte Vf. die Acidität der Magensalzsäure mittels Glykokoll willkürlich in berechenbarer Weise ab, ohne an der Menge Magensalzsäure zu ändern. Die Verss. zeigen, daſs die Magensalzsäure jedenfalls eine ganz beträchtliche Einschränkung ihrer Acidität verträgt, wenn nur ihre Menge erhalten bleibt. Die Bedeutung der Menge der Magensaftsäure für die Geschwindigkeit der Pepsinverdauung ist deutlich: während die Steigerung der normalen Acidität auf das Doppelte nur eine gewisse Beschleunigung hervorrief, setzte die Verminderung der normalen Acidität auf die Hälfte, die Verdauungsgeschwindigkeit auf nahezu den dritten Teil herunter. Zur Best. der Aciditätsherabsetzung reiner HCl untersuchte Vf. bei 18°, wie das Auflösungsvermögen für Ba-Chromat und -Oxalat bei $^1/_{10}$-n. HCl durch den Gehalt von $^1/_4$, $^2/_4$, $^3/_4$ u. $^4/_4$ Molekül Glykokoll verändert wird. Die Tabellen zeigen, daſs von beiden Bodenkörpern prozentisch zu der von der reinen HCl gelösten Bariummenge die relative Verminderung durch die einzelnen Zusätze fast die gleiche ist. Ferner ist es bemerkenswert, daſs die von den einzelnen wachsenden Zusätze hervorgebrachten Gewichtsprozentverminderungen eine fallende geometrische Reihe bilden. Wird der von einer willkürlich gewählten Einheit (z. B. $^1/_4$ Mol. Glykokoll) hervorgebrachte Abschwächungseffekt mit A bezeichnet, so berechnet sich der Effekt p, hervorgebracht aus x-Einheiten zu $A^x = p$. — Der weiterhin gefundene Parallelismus zwischen der die Leitfähigkeitsverminderung bedingenden Ionenabnahme und der verminderten Zersetzungswrkg. der HCl auf die Bodenkörper infolge steigender Glykokollzusätze weist hinsichtlich der Aciditätsabnahme der Säure des Magensaftes darauf hin, daſs die einzelnen Eiweiſsverdauungsprodukte ein spezifisches Bindungsvermögen auf die freie HCl ausüben und dabei einen bestimmten Bruchteil derselben temporär in den nicht ionisierten Zustand versetzen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 285—301. Juli. Elberfeld.) Rona.

Eduard Müller u. **Georg Jochmann**, *Über eine einfache Methode zum Nachweis proteolytischer Fermentwirkungen (nebst einigen Ergebnissen, besonders bei der Leukämie).* Blut von myelogener Leukämie bringt auf Löfflerschem Blutserum (mit Traubenzuckerbouillon versetztes Serum) bei 50° Verdauungserscheinungen hervor, die bei der lymphatischen Leukämie fehlen. Als Träger des fermentativen Prozesses sind nicht die Lymphozyten, sondern die Myelozyten u. die polynukleären Leukozyten zu betrachten. Bewiesen wurde dies u. a. durch einen Vers. mit Brei aus durch Autopsie gewonnenen Lymphdrüsen (Lymphozyten) einerseits u. andererseits durch einen Vers. mit Brei aus Knochenmark. — Die Stärke der Fermentwrkg. war bei den einzelnen Fällen von myelogener Leukämie im groſsen und ganzen proportional der Leukozytenzahl. Der fermentative Prozeſs macht sich auch bei 37° ebenso wie bei 50° geltend, sobald man das leukämische Blut — etwa durch mehrstündiges Erhitzen auf 55° — schädigt. Die Abtötungstemperatur des Fermentes scheint über 65° zu liegen. Aus dem Befund, daſs die bei 37° fehlende Verdauung des leukämischen Blutes durch vorangehendes stärkeres Erwärmen künstlich hervorgerufen werden kann, scheint hervorzugehen, daſs die Fermentwrkg. durch das Absterben der Leukozyten ausgelöst wird, oder daſs in dem ungeschädigten Blut hemmende Einwrkgg. sich geltend machen.

Auch die polynukleären Leukozyten des n. Blutes sind Träger von Fermentwrkgg. Ebenso bewirkt frischer Eiter bei 37°, besser noch bei 50° die Dellenbildung auf Löfflerschem Serum; dagegen kam dem Eiter von kalten Abszessen, wie überhaupt dem sogen. tuberkulösen Eiter im allgemeinen eine Fermentwrkg. auf das Löfflersche Serum nicht zu. Beide Eiterarten können auch beim Stehen bei 50° im Reagensglase voneinander unterschieden werden, da dem tuberkulösen Eiter für das Auge die Selbstverdauung abgeht. Dahingegen wirkt das tuberkulös

eitrige Sputum fermentativ. — Das Pankreas zeigt bei 50° auf LÖFFLERschem Serum sehr starke Verdauungserscheinungen und zugleich rapide Selbstverdauung. Deutliche, wenn auch geringere Verdauungserscheinungen riefen ferner die Leber und vor allem die Milz hervor. Zwischen Milz und Lymphdrüsen müssen daher trotz des ähnlichen histologischen Baues biologische Unterschiede existieren.

Das LÖFFLERsche Serum bietet demnach bei 50° ein sehr empfindliches Medium, um mit kleinsten Mengen von Material proteolytische Prozesse nachzuweisen. Das Prinzip des Verf. läßt sich auch auf die Unters. anderer Fermente, z. B. der Diastasewrkg., unter Verwendung von Stärkekleisterplatten bei 50°, übertragen. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1393—95. 17/7. Breslau. Med. Klinik. PROSKAUER.

Eduard Müller u. **Georg Jochmann**, *Über proteolytische Fermentwirkungen der Leukocyten.* (2 Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Referat). Verss., die auf Anregung von R. STERN ausgeführt wurden, ergaben, daß die Leukocyten des n. und leukämischen menschlichen Blutes und dementsprechend auch frischer menschlicher Eiter, sowie rotes Knochenmark schon durch Zusatz geringer Mengen von Blutplasma oder Blutserum auch bei 50—55° ihre Verdauungskraft verlieren, obwohl sie bei dieser Temperatur trotz hoher Verdünnungen mit physiologischer NaCl-Lsg. noch eine erhebliche Fermentwrkg. entfalten. Darnach ist das Verdauen durch weiße Blutkörperchen bei 50° in erster Linie auf das durch die hohe Temperatur verursachte Absterben der Leukocyten und auf das damit einhergehende Freiwerden des proteolytischen Fermentes zurückzuführen. Erythrocyten besitzen keinen hemmenden Einfluß auf die Fermentwrkg. der gelapptkernigen Leukocyten, bezw. Myelocyten. Anorganische Körper, besonders in verd. Lsgg., scheinen keine Hemmung oder Beschleunigung zu bewirken, wenn auch eine schwach alkal. oder neutrale Rk. dem Fermente besser zusagt, als eine schwach saure Rk. Die verdauende Kraft der Leukocyten scheint daher vorzugsweise durch ein tryptisches Ferment bewirkt zu werden.

Von weiteren Befunden, die die Verss. zeitigten, sei angeführt, daß das Ferment durch die Röntgenbestrahlung nicht beeinflußt wird, und daß die gelapptkernigen Leukocyten des Meerschweinchens und Kaninchens durch das Ausbleiben einer proteolytischen Fermentwrkg. sich bei dieser Methode scharf von den polynukleären weißen Blutkörperchen des Menschen unterscheiden. Während die Leukocyten der genannten Tierarten weder Menschen- noch Rinderblutserum, noch das eigene erstarrte Serum verdauen, trat Verdauung des eigenen Serums und aller genannten Sera durch menschliche Leukocyten prompt ein. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1507 bis 1510. 31/7. Breslau. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Müller u. **Jochmann**, *Nachtrag zur Arbeit: „Über proteolytische Fermentwirkungen der Leukocyten.* Vff., bemerken, daß die von R. STERN u. EPPENSTEIN in ihrem Vortrage (Sitzung d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Breslau 29/6.) dargelegten Unterschiede isolierter Myelocyten und polynukleärer Leukocyten einerseits und Lymphocyten andererseits auf Verflüssigung resp. Nichtverflüssigung von Gelatine im Reagensglas beruhen; n. Blutserum und Blutplasma wirken bei der Gelatinemethode und bei 37° auf das verdauende Leukocytenferment hemmend. Somit haben STERN u. EPPENSTEIN auf einem anderen Wege die Angaben der Vff. bestätigt. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1552. 31/7. Breslau.) PROSKAUER.

Jacques Loeb, *Versuche über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über seine Verss., den Befruchtungsvorgang betreffend (cf. Original, ferner PFLÜGERs Arch. **93**. 59; C. **1903**. I. 47; PFLÜGERs Arch. **97**. 394; C. **1903**. II. 454; PFLÜGERs Arch. **103**. 257; C. **1904**. I.

354), und kommt zu dem Schluſs, daſs das Wesen der Entwicklungserregung bei der Befruchtung wie bei der künstlichen Parthenogenese in einer Beschleunigung von Oxydationsprozessen im Ei besteht. Diese Oxydationsvorgänge bilden die Voraussetzung für die Entstehung von Nukleïnverbb. aus protoplasmatischen Substanzen des Eies und damit für die Kern- und Zellteilung. Die Verss. machen es wahrscheinlich, daſs der Vorgang der Entwicklungserregung beim Seeigelei aus zwei getrennten Prozessen, erstens aus der Membranbildung, zweitens aus dem Eingriff, durch welchen die Oxydationsprozesse in richtige Bahnen gelenkt werden, besteht. Der letztere geschieht bei der künstlichen Parthenogenese durch kurze Behandlung der Eier mit hypertonischem Seewasser. Diese Behandlung wirkt chemisch und hat nur in Ggw. von freiem O Erfolg. Die Oxydationsprozesse sind jedoch, wie es scheint, nicht die einzigen Prozesse, durch die die Befruchtung im Ei angeregt oder beschleunigt werden. Dies zeigt sich darin, daſs die Cyankaliumvergiftung u. der O-Mangel schädlicher für das befruchtete als für das unbefruchtete Ei sind. (Biochem. Ztschr. 1. 183—206. 27/7. [25/6.] Univ. of. California. Herzstein Research Lab.) Rona.

Emil Reiss, *Über die Ausscheidung optisch-aktiver Aminosäuren durch den Harn.* Sowohl Mensch wie Hund sind befähigt, sehr erhebliche Mengen von l-Tyrosin zu assimilieren. Die Toleranz des Hundes für das verabreichte Tyrosin (6 g) — da mit groſser Wahrscheinlichkeit ein, wenn auch unerheblicher Teil des Tyrosins unzers. den Körper passiert hat — war jedoch nicht unbegrenzt, während die Assimilationsgrenze des Menschen bei Einnahme von 10 g per os nicht überschritten wurde. — Bei Verabreichung von 6 g d-Leucin beim Hund passierten keine in Betracht kommenden Mengen den Körper unverändert. Zum Schluſs zeigten die Selbstverss. des Vfs., daſs der Organismus das d-Alanin weit vollständiger als das r-Alanin verarbeitet. — Die im Körper selbst vorkommenden aktiven Aminosäuren werden nach diesen Verss. weit besser verbrannt, als die entsprechenden Racemkörper, bezw. die im Organismus abgespaltenen unnatürlichen Spiegelbildisomeren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 332—38. Juli. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.) Rona.

Felix Rogozinski, *Über den Einfluſs der Muskelarbeit auf Gewicht, Zusammensetzung und Wassergehalt der Organe des Tierkörpers.* Die an Hunden angestellten Verss. ergaben, daſs weder die physikalischen Eigenschaften, noch die chemische Zus. des Blutes unter dem Einfluſs der Arbeitsperioden eine Veränderung erlitten haben. Die Unters. des Wassergehaltes der Organe spricht im Sinne einer Verarmung der Muskelsubstanz an W. infolge lange fortgesetzter Arbeit. Eine Zunahme der M. der arbeitenden Muskeln und des Herzens konnte nur in einem Vers. nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 1. 207—28. 27/7. [25/6.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der Kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) Rona.

B. Slowzow, *Die Wirkung des Lecithins auf den Stoffwechsel.* Die Wrkg. des Lecithins in drei Verss. auf den Stoffwechsel (bei Menschen) war die folgende: N-Retention mit Verminderung der H_2SO_4-Ausscheidung im Harn, was für eine wirkliche Eiweiſsretention spricht. Der Eiweiſsansatz geht mit P_2O_5-Ansatz und Verminderung des Eiweiſs-N einher. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 370—88. Juli. Petersburg.) Rona.

Carl Oppenheimer, *Über die Anteilnahme des elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. Vorläufige Mitteilung.* Um die Frage zu entscheiden, ob bei den Stoffumsetzungen der Tiere der gasförmige N der Atmosphäre eine Rolle spielt,

stellte Vf. eine gröfsere Reihe von Respirationsverss. mit gesunden u. diabetischen Hunden, sowie mit Kaninchen an. Mittels Anwendung des ZUNTZschen Thermobarometers war eine genaue Messung der wahren Durchschnittstemperatur im Atemraum während und am Schlusse der Verss. möglich, und so der wesentlichste Fehler der bisherigen Arbeiten über die erwähnte Frage vermieden. Als Fehlergrenze der Methodik mufs etwa 100 ccm N nach beiden Seiten hin angenommen werden. Die Verss. ergeben, dafs an eine irgendwie erhebliche, über die genannten Fehlergrenzen hinausgehende Anteilnahme des elementaren Stickstoffs an den metabolischen Vorgängen der untersuchten Tiere nicht gedacht werden kann. (Biochem. Ztschr. **1**. 177—82. 27/7. [11/6.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.)
RONA.

G. S. Haynes, *Die pharmakologische Wirkung von Digitalis, Strophantus und Scilla.* 1. Die Giftigkeit der nach B. P. hergestellten Tinkturen von Digitalis, Scilla und Strophantus steht im Verhältnis 1 : 1 : 9. — 2. Die spezifische Wrkg. dieser Mittel richtet sich auf das Herz u. äufsert sich in zwei Stufen. Eine erste Stufe ist durch den Reiz des Herzmuskels und der Nervus vagus-Enden charakterisiert, eine zweite durch Verstärkung des Tonus u. eine Beschleunigung des Pulsschlages infolge Ausdehnung der Wrkg. auf Muskeln bis zum „excito-motor area". — 3. Scillatinktur unterscheidet sich in seiner Wrkg. von den beiden anderen Mitteln wie folgt: a) In therapeutischen Dosen wächst die Kontraktionskraft zu einem erheblich höheren Betrag als bei Digitalis und Strophantus. Nicht nur die Systole ist vollständiger u. länger dauernd, sondern auch die Diastole. b) Es verlangsamt den Herzschlag mehr als Digitalis und, in Anbetracht seiner relativen Giftigkeit, auch mehr als Strophantus. Dies ist seine Wrkg. aber nur, soweit der peripherische Vagalmechanismus gemeint ist. c) Es ruft mehr Vasokonstriktion der Koronargefäfse hervor, als Digitalis und Strophantus. — 4. Digitalistinktur ist als Herzstimulans weniger wirksam als Scilla, indem es nicht in demselben Mafse die Kraft der Herzkontraktion vermehrt. Es ist aber auch nicht möglich, durch Änderung der relativen Dosen von Digitalis eine mit der von Scilla vergleichbare Reizwrkg. hervorzurufen. Digitalis zeigt weniger peripherische Wrkg. auf den Vagalmechanismus als Scilla.

5. Strophantustinktur, 8—10mal giftiger als die beiden anderen, steht mit seiner Wrkg. auf die Stärke des Pulsschlages beträchtlich unter Scilla u. ziemlich tiefer als Digitalis. Es verlangsamt aber das Herz mehr als die beiden anderen. Auf die Koronargefäfse ist es praktisch ohne Wrkg. Anfangs verstärkt es schwach den Ausflufs aus den Koronarvenen, eine Folge von Metaboliten, die durch die verstärkte Herstätigkeit in Freiheit gesetzt sind. Dieses Mittel ist sehr geeignet, das Herz plötzlich zu töten, ohne vorhergehende Reizung des „excito-motor area". — 6. Hat man das herausgeschnittene Herz zuvor mit Atropin behandelt, so verursacht eine Anfüllung mit den 3 Mitteln eine sehr geringe Abnahme des Herzschlages. Ihre lokale Wrkg. auf den peripherischen Vagalmechanismus ist ein wichtiger Faktor bei der Erzeugung der Verlangsamung, die man gewöhnlich während ihrer Aufnahme bei den Patienten beobachtet. — 7. Auf die Schleimhäute wirkt Digitalis am stärksten, nach ihm Scilla, sehr schwach nur Strophantus.

In jedem Fall, wo es wünschenswert ist, den Blutdruck zu heben u. das Herz zu reinigen, wird Scilla dem Digitalis und Strophantus vorzuziehen sein. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 28. 14/7. [7/7.*].)
LEIMBACH.

R. O. Neumann, *Untersuchungen über die Einwirkung des Protylins auf die Phosphorausscheidung des Menschen.* Das Protylin (von LA ROCHE & Co. in Basel), ein weifses, feinkörniges Pulver, ist ohne Geruch u. von leichtem Geschmack nach Leim; es ist unl. in W., l. in Alkali u. unter Zers. auch l. in HCl (vgl. auch Pharm.

Centr.-H. **44**. 1; C. **1903**. I. 416). Vf. fand im Protylin 9% W., 12% N, 75% Eiweifs, 3,4% Asche und 2,5% Phosphor. — Bei den Stoffwechselunterss., in denen ein Teil des Nahrungseiweifses und des Phosphors durch eine aliquote Menge Protylin ersetzt wurde, konnte der Organismus ganz oder fast ganz auf seinem N- u. Phosphorgleichgewicht erhalten werden. In anderen Verss., in denen zur vollen genügenden Nahrung verschieden grofse Mengen Protylin gegeben wurden, zeigte sich ein N-Ansatz und gleichzeitige Phosphorretention. Daraus darf geschlossen werden, dafs der Phosphor u. das Eiweifs des Protylins im Organismus zu Gunsten des Zellaufbaues resorbiert und assimiliert wird und dem Körper zu Gute kommt. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1558—61. 7/8. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Gössling, *Die pharmaceutische Chemie im Jahre 1905*. Bericht über die Fortschritte der Chemie auf dem Gebiete der kolloidalen Metalle, Superoxyde, Schlaf- und Desinfektionsmittel, der Alkaloide, Glucoside und Bitterstoffe, sowie der künstlichen Nährmittel und des Kampfers. (Apoth.-Ztg. **21**. 578—79. 14/7. 590—91. 18/7. 598—600. 21/7.)
DÜSTERBEHN.

H. Franke, *Chemie neuerer medizinisch wichtiger Tanninverbindungen*. Vf. berichtet über die Darst., Zus. und Eigenschaften des Tannigens, Tannalbins, Tannoforms, Bismals, Methylentannincarbamids und Tannopins. (Pharm. Centr.-H. **47**. 535—38. 5/7.)
DÜSTERBEHN.

Carl Mackh, *Kurze Beiträge zur Wirkung des Viferrals*. Im Anschlufs an die Verss. WITTHAUERS u. GÄRTNERS (Therap. Monatsh. **19**. Heft 3; C. **1905**. II. 155) teilt Vf. weitere Fälle mit, in denen das Mittel angewandt wurde. Die Wrkg. blieb aus, wenn starke Schmerzen vorhanden waren, u. bei Temperaturen über 39°. Bei rheumatischen und neuralgischen Schmerzen tat das Viferral sehr gute Dienste, wenn 2 Stdn. vorher Aspirin genommmen war. Mit Gaben von 1,0 g kommt man gewöhnlich ans Ziel, manchmal tritt die Wrkg. erst bei 1,5 g ein. Nebenerscheinungen, sowie Gewöhnung an das Mittel wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1526—27. 31/7. Halle a/S. Diakonissenhaus.)
PROSKAUER.

W. A. H. Naylor, *Fortschritt in Heilmitteln. — Drogen und ihre Bestandteile*. Vf. bespricht Aloe, Tolubalsam, Canthariden, Cascarilla, Evonymus, Gelsemium, Ginger, Guajakharz, Hops, Lobelia, Wurmfarn, Myrrhe, Senega, Veratrix. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 73—78. 28/7.)
LEIMBACH.

T. Slater Price, *Einige Anwendungen der physikalischen Chemie auf pharmakologische Probleme*. Vf. weist an einigen Beispielen nach, dafs es zur Beurteilung der Giftwrkg. eines Salzes nicht genügt, seine Gesamtkonzentration zu bestimmen, sondern dafs es notwendig ist, die Ionenkonzentration festzustellen. $HgCl_2$ ist giftiger als $HgBr_2$, weil es stärker dissociiert, also mehr wirksame Hg-Ionen in Lsg. schickt. Auch bei den Silbersalzen $AgNO_3$, $AgClO_3$, $AgClO_4$ u. $AgCH_3COO$ nimmt die Giftwrkg. der Reihe nach ab. Da hier aber der Grad der Dissociation stets derselbe ist, mufs der Unterschied lediglich in der Verschiedenheit des negativen Ions liegen. Eine Lsg. von $HgCl_2$ wird um so unwirksamer, je mehr NaCl man zusetzt, weil seine Dissociation durch den Zusatz des gleichen Moleküls Cl zurückgedrängt wird. Die toxische Wrkg. kann aber auch infolge B. eines komplexen

Salzes verringert werden, wie die B. von $Hg(S\text{-}SO_2OK)_2$ mit dem Ion $Hg(S\text{-}SO_2\text{-}O)_2''$ aus HgO und $2KS\text{-}SO_2OK$ beweist. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 89—91. 28/7.)
LEIMBACH.

Egidio Pollacci, *Über natürliche Veränderungen, die sogenannter Mineralkermes und Sulphur auratum nach ihrer Bereitung erleiden.* Diese beiden in der Medizin noch ab und zu gebräuchlichen Antimonpräparate nehmen beim Aufbewahren allmählich eine mehr gelbliche Färbung an. Nach Verss. des Vfs., wobei je 20 g Antimontri- und -pentasulfid bei 16—35° mit W. angefeuchtet und mehrere Tage, ja wochenlang stehen gelassen wurden, ergab sich, daſs diese Präparate sich allmählich in ein Gemisch von *Antimonoxyd* und *Schwefel* verwandeln. Natürlich handelt es sich hierbei nicht um eine gleichmäſsige Mischung, dieselbe hängt vielmehr vom Grade der Oxydation ab. Unter Umständen bei kürzerer Oxydationsdauer wird das Gemisch auſser S und Antimonoxyd noch unverändertes Tri- und Pentasulfid enthalten. Die Kermesproben des Handels entwickelten vielfach mit SS. keine Spur H_2S mehr und waren meist bereits reich an freiem S und Oxyd. Vf. empfiehlt daher statt dieser veralteten Medikamente eine Mischung von Antimonoxyd und gefälltem S in bestimmten Verhältnissen. (Boll. Chim. Farm. **45**. 401 bis 403. Juni. [Mai.] Pavia. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. Tambach und **H. Taeger**, *Zur Wertbestimmung des Tannalbins.* Aus seinen Untersuchungsergebnissen hatte THAL kürzlich (S. 151) unter anderem gefolgert, daſs, wenn man als wichtigsten Umstand bei der Beurteilung der Güte des Tannalbins den Grad der Unlöslichkeit in künstlichem Magensaft in Betracht zieht, dem Tannin. albuminatum der Firma HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. die erste Stelle eingeräumt werden müsse, und daſs der geringe Gehalt desselben an Tannin, gegenüber dem KNOLLschen Präparate, wohl reichlich durch seine geringere Löslichkeit in künstlichem Magensaft ausgeglichen werde. Darauf würde das Präparat von SCHWEICKERT & FROEHLICH, dann das MANDUKsche und erst an vierter Stelle das Tannalbin von KNOLL & CO. zu nennen sein. Hierzu hatte THAL indessen weiter bemerkt, daſs eine derartige Beurteilung aus dem Grunde nicht zulässig sei, weil das Tannalbin-KNOLL klinisch erprobt, über das Tanninalbuminat aller übrigen Firmen aber bisher noch nichts berichtet worden sei. Im Anschluſs hieran erheben Vff. zunächst Widerspruch dagegen, daſs THAL einen Unterschied von 17 % an Tannin für zulässig betrachtet, und erklären dann die abweichenden Zahlen, die THAL bei seinen Verdauungsverss. mit dem KNOLLschen Präparat erhalten hat, aus der Anwendung eines stärker wirksamen Pepsins. Um gleichmäſsige Resultate zu erhalten, sei es daher nötig, bei Verdauungsverss. mit Tannalbin stets das gleiche Pepsin, und zwar Pepsin Witte Ph. G. anzuwenden. Die klinischen Erfahrungen hätten ferner gezeigt, daſs es für den therapeutischen Wert des Tannalbins nicht angezeigt sei, die Dehydratation und damit die Schwerlöslichkeit im Magensaft aufs äuſserste zu treiben, weil durch ein solches Verf. das Präparat auch im Darm zu unl. und damit zu wenig wirksam würde. — Der Verdauungsvers. ist in der Weise auszuführen, daſs man 2 g Tannalbin-KNOLL mit 93 ccm W. von 40°, 7 ccm n. HCl und 0,25 g Pepsin Witte Ph. G. gut durchrührt, die M. 3 Stunden bei 40°, ohne zu rühren, stehen läſst, den Rückstand auf ein gewogenes Filter bringt, dreimal mit je 10 ccm k. W. wäscht, bei 100° trocknet und wägt. Das Gewicht des Rückstandes betrage ca. 1 g. (Apoth.-Ztg. **21**. 579. 14/7.)
DÜSTERBEHN.

Cormimbœuf u. **L. Grosman**, *Unterscheidung der verschiedenen pharmaceutisch verwendeten Benzoesäuren.* Zwar gibt die aus dem Benzoeharz gewonnene S. beim Kochen mit etwas sodahaltigem W. einen eigenartigen, aromatisch-angenehmen Geruch, während die synthetische S., ebenso behandelt, einen davon ganz ver-

schiedenen, mehr an Petersilie erinnernden Geruch abgibt. Ist aber nur eine geringe Menge der Harzbenzoesäure der synthetischen beigemengt, so versagt diese Probe. Man erkennt dann die synthetische S. auch in Gemischen beider viel schärfer an dem geringen Chlorgehalt, den diese infolge ihrer Darst. durch Chlorierung des Toluols usw. stets besitzt. Zur Prüfung vermischt man 5 g S. in einem Mörser mit ca. 5 g trockner, Cl-freier Soda, gibt das Gemisch in einen Platintiegel oder -schale und zerstört dort durch Erhitzen die organische Substanz. In der mit W. ausgelaugten Schmelze läßt sich dann nach dem Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ event. vorhandenes Chlor leicht nachweisen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 243—44. 15/7.) DITTRICH.

E. H. Farr u. R. Wright, *Offizinelle gepulverte alkoholische Extrakte. Nr. 5. Extrakt von Nux vomica.* Nach einer Besprechung fremder und eigener Unterss. über den Alkaloidgehalt von Nux vomica-Extrakten geben Vff. eine Darstellungsweise für den offizinellen Extrakt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 84—86. 28/7.) LEIMBACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen.* Vf. gibt folgendes Resumé: 1. Die Silikate zerfallen in 2 Klassen, die erste zeichnet sich durch größere Viskosität, wenig scharfen F., geringeres Kristallisationsvermögen aus. Das Ionisationsgleichgewicht stellt sich langsam bei ihnen ein. Die andere Klasse hat geringere Viskosität, schärferen F., großes Kristallisationsvermögen. Zu den ersteren gehören die einfachen, zu den letzteren die komplexeren Silikate, welche in der Schmelze thermolytisch in 2 Komponenten zerfallen. — 2. Für die Möglichkeit der kristallinen Erstarrung eines Silikates ist die Veränderung der Viskosität bei fallender Temperatur von Wichtigkeit; Schmelzen, die bei der Erstarrung unter ihrem F. noch einen großen Flüssigkeitsgrad haben, zeigen großes Kristallisationsvermögen, dies sind zumeist solche Silikate, welche nicht in Komponenten zerfallen. — 3. Zur Bestimmung der Schmelz- u. Erstarrungskurven ist die optische Methode mit dem Kristallisationsmikroskop viel besser geeignet als die thermische bei jenen Stoffen, deren Schmelz- u. Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering ist. — 4. Bei Silikatgemengen müssen die FF. kristalliner Mischungen, die Erweichungspunkte der Gläser u. die EE. bestimmt u. die entsprechenden Kurven verglichen werden. Die letzteren Kurven laufen meist annähernd parallel, doch sind die Punkte der letzten Erstarrung stark von der Unterkühlung abhängig. Das Schmelz- und Erstarrungsintervall eutektischer Mischungen hängt von der Viskosität ab, bei wenig viskosen Mischungen ist es geringer. — 5. Manche Beobachtungen lassen auf Dissociation der Silikatschmelzen schließen, doch muß vor allem die Leitfähigkeit direkt bestimmt werden. (Monatshefte f. Chemie **27**. 433—64. 23/7.) ETZOLD.

Th. Nicolau, *Schwefelkristalle von Miera und Valea-Sărei (Putna, Rumänien).* Schmutziggelber Mergel enthält 19,03% S, zum Teil in schönen, bis 11 mm großen Kristallen, außerdem radiär angeordnete Kalkspatskalenoeder. (Annales scientifiques de l'Université de Jassy **4**. 72—74. Juni.) HAZARD.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.* XLVIII. *Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrocalcit, Tricalciumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandermit.* Die in Frage stehenden elf natürlichen Borate lassen sich nach der voraussichtlichen Schwierig-

keit der Ermittlung ihrer Darst. und Gebietsumschränkung in folgende 3 Gruppen einordnen: Borate mit einwertigem Ion: *A.* Tinkal, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, *B.* Oktaedrischer Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$. 2. Doppelborate von Ca u. Mg mit einwertigem Ion: *A.* Boronatrocalcit, $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, *B.* Kaliborit, $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$, *C.* Boracit, $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$. 3. Ca- und Mg-Borate ohne einwertiges Ion: *A.* Pandermit, $Ca_2B_{10}O_{28} \cdot 15H_2O$, *B.* Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, *C.* Borocalcit, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, *D.* Pinnoit, $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$, *E.* Ascharit, $Mg_4B_4O_{10} \cdot 2H_2O$, *F.* Sulfoborit, $Mg_9S_3O_{12}B_6O_{18} \cdot 12H_2O$. Unter diesen Verbb. sind die der ersten Gruppe bekannt, von den Verbb. der zweiten Gruppe kennt man die künstliche Darst., aus der dritten Gruppe ist nur der Pinnoit dargestellt.

Boronatrocalcit läfst sich darstellen aus Borax u. Dicalciumtriborat mit $9H_2O$. Zur Beschleunigung wurde in gesättigter NaCl-Lsg. gearbeitet. 600 ccm Lsg. schüttelt man mit 60 g $Ca_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$ und 50 g Borax mehrere Tage und impft Boronatrocalcit ein. Leichter gelingt die Darst. noch durch Vereinigen von 110 g Monoborat, $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$, mit 40 g Borsäure, 100 g Borax, 450 g NaCl und 2500 ccm W., Schütteln u. Impfen, Auswaschen mit W., mit 50%ig. u. schliefslich mit gewöhnlichem A. Bei der Spaltung des Boronatrocalcits, die sich bei allen Temperaturen über rund 70° vollzieht, bildet sich anfangs Dicalciumtriborat nach der Gleichung: $2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O + 4H_2O$, bald folgt ihm aber ein neues Borat, das bei Einimpfen auch sofort entsteht und sich als *Tricalciumpentaborat*, $Ca_2B_{10}O_{18} \cdot 9H_2O$, erweist: feine Nadeln, kompakter und deutlicher doppelbrechend als Boronatrocalcit und nicht so fähig, eine grofse Flüssigkeitsmenge zu verfilzen. In der Natur ist Tricalciumpentaborat noch nicht angetroffen worden.

Die Unters. des Existenzgebietes bei 25° führt zu dem Ergebnis, dafs *Boronatrocalcit* aufser mit seinen Bestandteilen, Borax und Ca-Borat, auch mit Chlornatrium, Natriumsulfat, Glaserit, Chlorkalium, Glauberit, Syngenit, Pentasulfat, Gips und Anhydrit vorkommen kann.

Für die Darst. der Borate zweiwertiger Elemente, wie Pandermit, Colemanit und Borocalcit, zeigte sich der gewöhnliche chemische Weg infolge Auftretens weniger stabiler Borate und dadurch verursachter Verzögerung nicht gangbar. Vorteilhafter schien es, auf geologischer Grundlage mit den Fll. zu arbeiten, aus denen die natürlichen Borate entstanden sein müssen, und, um weniger stabile Formen möglichst auszuschliefsen, möglichst von einem Naturprod. auszugehen. Die B. von etwas mehr als 2 g *Pandermit* erfolgte leicht durch Zerfall von 5 g Boronatrocalcit in einer Lsg. von 45 g NaCl und 55 g KCl in 180 g H_2O innerhalb von 3—4 Tagen beim Kp. der Lsg. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 566—74. [12/7.*].) LEIMBACH.

E. Severin und **Hurmuzescu**, *Die Radioaktivität des Bodens und der Mineralwässer von Slănic.* An den Sedimenten der Mineralwässer von Slănic, die zu den salzarmen Heilquellen zu rechnen sind, läfst sich Radioaktivität nachweisen. (Ann. scientif. de l'Université de Jassy **4**. 85—86. Juni.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gino Abati, *Über den Gehalt des heiligen Wassers von Sciacca (Sicilien) an Lithium.* Das heilige W. von Sciacca in der Provinz Girgenti galt nach den Analysen von ZINNO aus dem Jahre 1889 für das lithiumreichste natürliche W. Italiens, da es 0,3169 g LiCl im l enthalten soll, bis von NASINI und ANDERLINI (Gaz. chim. ital. **30**. I. 305; C. **1900**. I. 1239) der hohe Lithiumgehalt des W. von Salso maggiore gefunden wurde. Nach den Unterss. der letzteren und besonders nach der kritischen Prüfung der Lithiumbestimmungsmethoden durch RANZOLI (Gaz. chim. ital. **31**. I. 40; C. **1901**. I. 1064) erschien eine Neubest.

des Lithiums in dem heiligen W. von Sciacca geboten. Vf. verfuhr dabei nach der von NASINI und ANDERLINI abgeänderten spektroskopischen FÖHRschen Methode. Eine entsprechend den Angaben von ZINNO bereitete Vergleichslsg. mit 0,346 g K, 1,206 Na, 0,511 Ca und 0,0479 g Li ergab bei der spektroskopischen Prüfung einen fast 12 mal höheren Gehalt als das Mineralwasser. Dagegen entsprach diesem eine Lsg. mit 0,66 g KCl, 2,79 g $CaCl_2$, $6H_2O$, 3,06 g NaCl (entsprechend den von ZINNO angegebenen Daten für K, Ca und Na) im l, aber mit nur 0,00403 g Li (Ion). Danach enthält das heilige W. von Sciacca 0,004035 g Li im l, d. h. also fast 12 mal weniger als ZINNO (0,0479) gefunden. Von grofsem Vorteil ist, dafs man nach der modifizierten FÖHRschen Methode direkt, ohne das W. erst zu konzentrieren, mit ganz geringen Mengen W. bis zu $^{35}/_{1000}$ g Li im l noch nachweisen kann. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle scienze fisiche e matematiche di Napoli. Juli. [9/6.*] Neapel. Chem.-Pharm. Inst. 5 Seiten; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Alfred Salomon, *Apparat zur Untersuchung von Saturations- und Kesselgasen.* Der im Original abgebildete App. schliefst Mängel der STAMMERschen Röhre aus u. hat den Vorzug der Einfachheit u. Gleichwertigkeit mit komplizierten App. Er besteht aus einer Bürette, in welche das bis zum Nullpunkt reichende Gaszuleitungsrohr vom oberen Ende her konzentrisch eingeschmolzen ist u. welche 2 Stutzen hat, aus einem Gefäfs für die Sperrfl., welches mit dem untern Stutzen der Bürette u. aus einer Absorptionsvorrichtung, welche mit dem oberen Stutzen in Verb. ist. Die Absorptionsvorrichtung besteht aus einem Cylinder u. einer nach oben in ein enges Rohr auslaufenden Glocke, welche durch einen auf ersterem lose aufsitzenden Deckel gehalten wird. — Die Skala der Bürette gibt Prozente CO_2 an. — Die Probenahme ist verschieden für Saturationsgase, welche unter Überdruck und für Kesselgase, die unter geringerem als Atmosphärendruck stehen. Die Art der Best. ist aus dem Original zu ersehen. Der App. ist sowohl auf ein Brett aufgehängt, als auch auf einem Stativ befestigt, von F. HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **30**. 638—39. 27/6. Rositz.) BLOCH.

Ernst Bendix u. **Alfred Schittenhelm**, *Das Chromosaccharometer, ein neuer Apparat zur quantitativen Zuckerbestimmung im Urin.* Das Prinzip der Methode, welche mit dem „*Chromosaccharometer Rapid*“ benannten Apparat ausgeführt wird, beruht auf der kolorimetrischen Zuckerprobe von MOORE. Der Apparat besteht aus einem Standardröhrchen, dessen Farbe der Braunfärbung eines mit gleichen Teilen Natronlauge gekochten 1%ig. Zuckerurins entspricht, aus einem graduierten Reagensglas, einer 5 ccm Pipette und einem Stativ. Der zu untersuchende Harn wird zunächst auf Zucker geprüft; bei Gegenwart desselben werden gleiche Teile dieses Harns mit 10—15%ig. KHO oder NaHO 1—2 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird die braungefärbte Flüssigkeit in das kalibrierte Reagenzglas bis zum Teilstrich 5 = 1% gebracht und die Farbenstärke mit der des Standardröhrchens verglichen. Ist die Färbung des alkal. Urins stärker, als die im Standardröhrchen, so kann man sie durch Verdünnen mit W. auf gleiche Intensität einstellen; ist erstere schwächer, so beträgt der Zuckergehalt des Harns unter 1%. Bei sehr hohem Zuckergehalt soll man den Harn mit W. entsprechend verdünnen u. dann erst mit Alkali kochen. — Durch KERKHOFF (Diss., Göttingen 1906) angestellte vergleichende Unterss. zeigten, dafs die Resultate des Verf. von den durch Polarisation und Gärung erhaltenen höchstens um 0,3% abwichen. Ei-

weifs braucht vorher aus dem Harn nicht entfernt zu werden; die Eigenfarbe des Harns stört nicht, Trübungen sind wenig oder garnicht hinderlich. Vorhandene Phosphate senken sich schnell zu Boden, reifsen die Harnfarbstoffe mit, wirken dabei aber nicht auf die Karamelfarbe ein. Mit dem Chromosaccharometer kann im Harn nur der Traubenzucker bestimmt werden. (Münch. med. Wchschr. 53. 1309—10. 3/7.) PROSKAUER.

A. Hubert, *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* An Stelle der sonst üblichen Vorrichtungen zur Best. der flüchtigen SS. im Wein empfiehlt Vf. folgenden App. (Fig. 41). Derselbe besteht aus einem Erlenmeyerkölbchen, welches destilliertes Wasser enthält; in dessen Halse sitzt durch einen Kautschukring luftdicht ein Rohr, welches bei *B* eingeschnürt ist u. dort ein Platin- oder Silberdrahtnetz trägt. In das innere Rohr gibt man 5 ccm Wein, erhitzt das W. in dem Erlenmeyer zum Sieden u. läfst es etwa 35 Minuten kochen; nach dieser Zeit sind sämtliche flüchtige SS. ausgetrieben. Beim Abkühlen steigt der Wein in das W. zurück, den noch hängengebliebenen Rest spült man mit dest. W. ebenfalls in den Erlenmeyer und titriert die S. durch $^1/_{10}$-n. NaOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn; zieht man die so erhaltene Menge S. von der Gesamtsäure ab, so erhält man die Menge der flüchtigen SS. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 245—48. 15/7. Beziéres. Önolog. Lab.) DITTRICH.

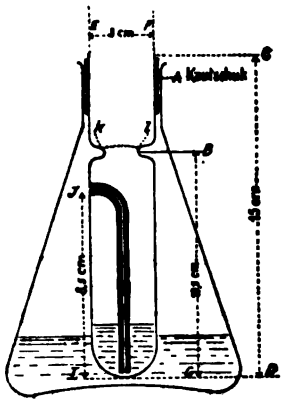


Fig. 41.

J. Newfield und **J. S. Marx**, *Das Nitrometer.* Vff. berichten über Verss. zur Ermittlung des Einflusses, den verschiedene Faktoren auf die Resultate bei der *Analyse von Nitrocellulose und anderer Sprengstoffe mittels des Lungeschen Nitrometers* ausüben. Die Verss. erstrecken sich auf die Ermittlung des Einflusses der Konzentration der Schwefelsäure, des Einflusses der Temperatur, der Dauer des Schüttelns, des Druckes, auf den Einfluſs, der auf die Resultate ausgeübt wird, wenn die zu untersuchende Substanz vor der Zers. im Nitrometer einige Zeit in Schwefelsäure gelöst stehen bleibt, und auf die Ermittlung des Einflusses, den die Ggw. anderer organischer Substanzen ausübt. Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daſs mit dem Nitrometer schnell sehr genaue Resultate erhalten werden können, wenn die normalen Bedingungen genau eingehalten werden, daſs aber scheinbar nebensächliche Umstände die Resultate häufig in beträchtlichem Grade beeinflussen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 877—82. Juli.) ALEXANDER.

M. Dennstedt, *Über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse.* Der Ersatz des Platins durch CuO in der von MAREK (S. 273) vorgeschlagenen, der vereinfachten Elementaranalyse ähnlichen Anordnung ist ein Rückschritt, desgleichen der Ersatz von Platinasbest durch Kupferoxydasbest. Man kann noch unter eine 5 cm Schicht von CuO herabgehen und ohne Asbestdichtung verbrennen, wenn man nur Vergasung der Substanz und Sauerstoffstrom richtig einstellt (vgl. die letzten Abhandlungen des Vfs., C. **1906**. I. 81. 1045. 1507; DENNSTEDT u. HASSLER, C. **1906**. I. 868). Bei der MAREKschen Anordnung wird die Verbrennung S- u. halogenhaltiger Körper erschwert und die gleichzeitige Best. dieser Elemente in derselben Substanz un-

möglich gemacht. Auch sonst ist dessen Einrichtung nicht bequemer und weniger kompliziert und bekämpft Schwierigkeiten, die nicht vorhanden oder schon in einfacherer Weise beseitigt sind. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 570—74. 22/6.) BLOCH.

Hans Alexander, *Gasometrie, Gasmessung und Gasanalyse.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 657—59. 4/7. Berlin.) BLOCH.

O. Lutz, *Über den Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie.* Anläfslich einer Mitteilung von S. METZL (Z. f. anorg. Ch. **48**. 156; C. **1906**. I. 594) berichtet Vf., dafs der Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie in dem analytisch-chemischen Laboratorium des Rigaschen Polytechnikums seit etwa zehn Jahren allgemein gebraucht wird. Zu diesem Zweck läfst man ihn aus h. W. derart umkristallisieren, dafs möglichst feines Kristallpulver entsteht, das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut schliefsenden Stopfenflaschen aufbewahrt wird. So bereiteter Brechweinstein wird direkt in k. W. gel., mit $NaHCO_3$ versetzt und mit der zu prüfenden Jodlsg. titriert. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 338—40. 1/8. [12/4.] Riga. Analyt. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

F. A. Alcock, *Die Bestimmung des Stickstoffgehalts in einigen gewöhnlichen Drogen mittels des Kjeldahl-Gunningverfahrens.* Vf. hat die KJELDAHLsche Methode für Zwecke der N-Best. in Drogen ausgearbeitet, eine grofse Anzahl Bestst. ausgeführt und die erhaltenen Werte in einer Tabelle zusammengestellt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 100. 28/7.) LEIMBACH.

B. N. Gottlieb, *Zur Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in Handelssalzsäure.* Vf. verwendet hierzu mit Vorteil das LUNGEsche *Nitrometer* und verfährt analog der Best. der HNO_3 oder HNO_2 in H_2SO_4, indem er 5 ccm (bei sehr schwachem HNO_3-Gehalte 10 ccm) der zu analysierenden HCl durch den Glasbecher des Nitrometers einfliefsen läfst, zweimal mit je 1—2 ccm reiner ca. 20grädiger HCl (statt H_2SO_4) nachschwenkt und hierauf die Gasentw. in bekannter Weise in Gang bringt. Auf diese Weise liefsen sich in 20—23grädiger roher HCl des Handels Mengen von 0,01 — 0,50% HNO_3 recht befriedigend und rasch bestimmen. (Chem.-Ztg. **30**. 766. 8/8.) HAHN.

B. Wagner, *Zur Bestimmung des Antimongehalts im vulkanisiertem Kautschuk.* POND in Liverpool behauptet, ein grofser Teil des in den Gummiringen von Patentverschlüssen enthaltenen Sb gehe in die verwahrten Flüssigkeiten (Mineralwasser, Milch etc.) über und verursache Blinddarmentzündung. Die Nachprüfung des Vfs. erwies die Haltlosigkeit der PONDschen Behauptungen. — Die Methode der Best. ist die folgende: Man verteilt 0,5—1 g möglichst fein zerschnittenen oder geraspelten Kautschuk in der 5fachen Menge eines Gemenges von 1 Teil $NaNO_3$ und 4 Teilen K_2CO_3 gleichmäfsig, schichtet darüber eine 3 mm hohe Schicht des reinen Salzgemisches, erhitzt — am besten über dem Pilzbrenner — anfangs gelinde bei bedecktem Tiegel und verstärkt, wenn W. und eine KW-stoffe enthaltende Fl. überdestilliert sind, die Hitze, bis ein dicker, weifser Rauch, das Zeichen der eintretenden Rk., aus dem Tiegel quillt. Man kann den Deckel nun abnehmen (doch sollen die entweichenden Gase nicht in Brand geraten), reguliert die Rk. durch zeitweilige Entfernung des Brenners, erhitzt, wenn kein Rauch mehr auftritt, allmählich stärker bis zum beginnenden Schmelzen der Masse, gibt zur Oxydation unverbrannter Kohleteilchen 1—2 Messerspitzen von fein gepulvertem, trocknem Salpeter zu, erhitzt bei geschlossenem Tiegel, wenn nötig unter weiterem Salpeterzusatz, zum Schmelzen und schliefslich so stark, bis der Tiegel auch äufserlich von zers. organischer Sub-

stanz befreit ist. Man löst die erkaltete Schmelze in W., säuert im bedeckten Becherglas mit HCl an, erhitzt zum Sieden (zur Verjagung von CO_2 und HNO_2), filtriert von der SiO_2, fällt warm mit H_2S, sammelt den Nd. im Asbestfilterrohr, trocknet im CO_2-Strom, glüht u. wägt als Sb_2S_3. Vermutet man noch andere Metalle, so sammelt man den Sulfidniederschlag auf Papier, löst in Schwefelammonium u. fällt das Filtrat durch HCl. Bleiben unverbrannte Teile in der Schmelze zurück, so entgeht Sb der Wägung. Auch zur Best. des Gesamtschwefels dürfte sich die Methode eignen.

Zum starken *Erhitzen geschlossener Tiegel* bedient sich Vf. ausgeglühter kleiner Blumentöpfe von Ton, welche über den Tiegel, bezw. das Tondreieck gestülpt werden. Sie halten die Hitze zusammen und können in Verb. mit einem TECLU-Brenner häufig Gebläse oder Muffelofen ersetzen. (Chem.-Ztg. **30**. 638. 27/6. Bad Salzbrunn.) BLOCH.

James A. Aupperle, *Volumetrische Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl unter Anwendung von Bariumhydroxyd.* Die Methode beruht darauf, daſs 1. $Ba(OH)_2$ bei Ggw. von $BaCO_3$ mit SS. titriert werden kann, ohne daſs CO_2 verloren wird, daſs 2. CO_2 durch Phenolphtaleïn angezeigt wird, wenn $BaCO_3$ durch die Normalsäure gelöst wird, und daſs 3. $Ba(OH)_2$ durch SS. titriert werden kann, ohne daſs $BaCO_3$ abfiltriert zu werden braucht, wenn dafür gesorgt wird, daſs die S. aus der Bürette durch ein weit in die Fl. eintauchendes Kapillarrohr einfließt. Die Anwendung eines an die Bürette angebrachten Kapillarrohres hat den Zweck, daſs im unteren Teil des Becherglases durch die S. in Freiheit gesetzte CO_2 im oberen Teil durch $Ba(OH)_2$ wieder absorbiert wird. Am besten wird HCl verwendet, die etwas schwächer als $^1/_5$-n. ist. Eine solche S. wird erhalten durch Mischen von 15 ccm HCl (D. 1,20) mit 1000 ccm W. 1 ccm ist annähernd gleich 0,001 g C. Die $Ba(OH)_2$-Lsg. wird dargestellt durch Auflösen von 31,5 g MERCKschen kristallisierten Salzes [$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$] in 1000 ccm gekochtem W. Wenn sowohl S., wie Alkalilsg. auf Zimmertemperatur abgekühlt sind, wird eine gemessene Menge, ohne daſs abgewartet wird, bis suspendiertes $BaCO_3$ sich gesetzt hat, mit der S. titriert und der Rest der $Ba(OH)_2$-Lsg. so mit W. verd., daſs 1 ccm gleich 1 ccm S. ist. Die $Ba(OH)_2$-Lsg. wird dann stehen gelassen, bis sie vollkommen klar geworden ist, u. nun nochmals mit der S. titriert. Die Phenolphtaleïnlsg. (1 : 30 A.) wird bis zur Rosafärbung mit verd. NaOH versetzt. Für jede Titration werden 3 Tropfen verwendet. Bei Anwendung dieser Methode im Anschluſs an eine Verbrennung von Stahlfeilspänen im O-Strome kann eine genaue C-Best. in 20 Minuten ausgeführt werden. Vf. fand, daſs bei Verwendung von sorgfältig hergestellten Feilspänen die gleichen Resultate erhalten werden, als wenn, wie üblich, Drehspäne genommen werden. Die Verwendung von Feilspänen bietet aber den Vorteil, daſs die Verbrennung bei niedrigerer Temperatur u. in kürzerer Zeit ausgeführt werden kann. Zum Feilen der Probe wird eine groſse, vorher mit einer steifen Bürste gereinigte Feile benutzt. Die gewogenen Späne werden in eine in den Aupperletiegel (beschrieben in „Iron Age“ vom 6/10. 1904) passende Platinschale gewogen, die eine $^1/_8$ Zoll hohe Schicht Smirgel (Feinheitsgrad 120) enthält. Die Platinschale wird mit einer Scheibe von Platinfolie zugedeckt, die 2 halbkreisförmige Einschnitte hat, von denen der eine in einem Winkel von 45° nach unten, der andere ebenso nach oben gebogen ist. Die so gebildeten Flügel verhindern, daſs M. aus dem Tiegel geschleudert werden kann. Die $Ba(OH)_2$-Lsg. und die eingestellte S. sind in 12-Literflaschen enthalten, die beide zur Beschleunigung des Messens mit komprimierter Luft gefüllt sind. Die in die $Ba(OH)_2$-Lsg. eintretende Luft durchstreicht eine KOH-Lsg. Das mit dem Bürettenhahn verbundene Kapillarrohr ist ca. 5 Zoll lang. Für C-Beststs. in Stahl werden 75 ccm

$Ba(OH)_2$-Lsg. verwendet, für Eisen dagegen 150 ccm, die sich zu je 75 ccm in zwei MEYERschen Röhren befinden. Das zweite Rohr enthält nur dann einen Nd. von $BaCO_3$, wenn bei der Verbrennung ein sehr starker O-Strom angewendet wird, oder die Probe sehr C-reich ist. Eisendrehspäne müssen 12—15 Minuten lang geglüht werden. Das zurückbleibende Eisenoxyd muſs zu einer Kugel zusammengeschmolzen sein. Das Gemisch von $Ba(OH)_2$-Lsg. und $BaCO_3$ wird in ein Becherglas gegossen, das MEYERsche Rohr dreimal mit gekochtem W. ausgespült, 3 Tropfen Phenolphtaleïn zugesetzt und die eingestellte S. schnell ausfließen gelassen, bis die rote Färbung verschwunden ist, u. das weiſse Bariumcarbonat zu sehen ist. Dann wird mit $Ba(OH)_2$-Lsg. zurücktitriert. Die S. wird gegen Stahl oder Eisen von bekanntem C-Gehalt eingestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 858—62. Juli. Indianapolis. Lab. of E. C. ATKINS and Co.) ALEXANDER.

Charles Morris Johnson, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl durch direkte Veraschung mittels Mennige.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daſs die übliche Methode der Abscheidung von Kohlenstoff durch Kalium-Kupferchloridlsg. bei Stahlsorten, die eine gröſsere Menge Molybdän oder Chrom enthalten, keine zuverlässigen Resultate liefert. Befriedigende Resultate wurden dagegen bei Anwendung der zuerst von BREARLEY u. IBBOTSON angegebenen *Methode zur Best. von Kohlenstoff durch Glühen der gesamten Substanz mit Mennige* erhalten. Die Ausführungsweise dieser Methode wird eingehend beschrieben, ein Teil der nötigen App. ist abgebildet. Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 862—77. Juli. [26/4.] Pittsburg, Pa. Lab. of the Park Steel Works, Crucible Steel Co. of America.) ALEXANDER.

Rodger J. Manning u. **William R. Lang**, *Die Bestimmung der Borsäure allein und in Gegenwart von Phosphorsäure.* Zur Best. der *Borsäure* wird diese durch Dest. in Form des Trimethylesters übergetrieben. Z. B. wird ca. 1 g Borax vorsichtig mit 20—30 ccm konz. H_2SO_4 vermischt und zu 350 ccm Methylalkohol in einer Retorte hinzugefügt. Dann wird $1^1/_2$ Stunde bei 65—70° destilliert, das Destillat mit einer konz. Lsg. von $BaCl_2$ gemischt, mit $^1/_2$-n. NaOH und Phenolphtaleïn genau neutralisiert u. das ausgeschiedene Bariumborat, $Ba(BO_2)_2$, nach dem Auswaschen mit A. und Trocknen bei 110° auf einem gewogenen Filter bestimmt. Man kann Borsäure auch volumetrisch bestimmen, indem man mit A. und H_2SO_4 destilliert und nach dem Verdünnen des Destillats mit W. einen aliquoten Teil desselben bei Ggw. von Glycerin mit Phenolphtaleïn und NaOH titriert. Man kann Borsäure auch bei Ggw. von Phosphaten u. Sulfaten direkt titrieren. Man macht die Lsg. mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 gegen Methylorange sauer, um die Phosphor- und Borsäure in Freiheit zu setzen. Setzt man dann $^1/_{10}$-n. NaOH zu, so zeigt das Methylorange die B. von Mononatriumphosphat an. Dann wird Alkali zugesetzt, bis die Fl. gegen Phenolphtaleïn alkalisch reagiert. (B. der Dinatriumverb.) Da die Borsäure in wss. Lsg. nicht sofort durch Alkali neutralisiert wird, wird nun Glycerin zugesetzt und die Titration der Borsäure zu Ende geführt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 397—98. 15/5. [6/4.*].) POSNER.

Graham Dean, *Die Bestimmung von Kieselsäure in tonerdehaltigen Eisenerzen.* Vf. fand, daſs Tonerde, die in dem nach der Behandlung von Eisenerzen mit SS. verbleibenden Rückstande enthalten ist, in konz. HCl l. wird, wenn dieser Rückstand kurze Zeit geglüht wird. Darauf beruht die folgende schnelle *Methode zur Best. von Kieselsäure in Eisenerzen.*

1 g des Erzes wird auf h. Platte zunächst in 25 ccm konz. HCl gel. Bis alles Fe gel. ist, wird gekocht, und gegen Ende werden 2—3 Tropfen HNO_3 zugefügt.

Sind Pyrite zugegen, so ist mehr HNO_3 erforderlich. Fast alle Eisenerze werden bei dieser Behandlungsweise aufgeschlossen. Die Lsg. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer kleinen Menge kons. HCl aufgenommen und gekocht, bis alles Eisenchlorid in Lsg. gegangen ist. Dann wird schwach verd., filtriert u. mit h. HCl (1 : 1) gut ausgewaschen. Das feuchte Filter mit dem Rückstand wird im Platintiegel in üblicher Weise vorsichtig verascht. Dann wird der Tiegel aufrecht gestellt, mit dem Deckel versehen und über einem Danglerbrenner 2—3 Minuten lang erhitzt. Die Erhitzung darf nicht zu lange fortgesetzt werden und muſs in geeigneter Weise reguliert werden. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels in ein Becherglas übertragen, mit einem Glasstabe zerrieben u. 7—8 Minuten lang mit kons. HCl gekocht. Dann wird schwach verd., filtriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem zuerst erhaltenen Filtrate vereinigt und zur Best. der Tonerde benutzt. Der Rückstand kann nach dem Glühen als praktisch reine Kieselsäure angesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 882—83. Juli. Hibbing, Minn. Oliver Iron Mining Co.) ALEXANDER.

H. Kinder, *Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat.* Bei den verschiedenen Verff. der Titerstellung ist nicht darauf Rücksicht genommen, daſs die Erzproben fast ausschlieſslich in salzsaurer Lsg. untersucht werden, und daſs dementsprechend auch die Titerstellung in salzsaurer Lsg. erfolgen muſs. — Die Gehaltsbest. des Fe in einer Lsg. von Ferriammonsulfat nach MEINEKE durch NH_3 ist bei Ggw. von durch NH_3 fällbaren Körpern unrichtig, und tatsächlich läſst sich aus einer solchen mit Ammoniumoxalat versetzten Lsg. elektrolytisch immer Tonerde abscheiden, sobald der Elektrolyt ammoniakalisch geworden ist. — Bei der elektrolytischen Fällung des Fe kann ein weiteres Plus resultieren durch Calciumoxalat, welches zumeist im oxalsauren Ammonium vorhanden ist und sich aus der ammonialkal. werdenden Lsg. abscheidet. — Die Anwendung eines Eisendrahtes zur *Titerstellung einer Permanganatlösung* ist kaum zu empfehlen, da der Draht kaum rostfrei zu erhalten ist. Dagegen lassen sich aus einem Flusseisenstab leicht und immer rostfreie Bohrspäne gewinnen. Eine auf Bohrspäne eines untersuchten Eisenstabes eingestellte Ferriammonsulfatlsg. muſs mit einer reichlichen Menge H_2SO_4 oder besser HCl versetzt sein, um die Abscheidung eines basischen Eisensalzes an den Glaswänden zu verhindern.

Um einen Carbidgehalt der Eisenspäne unschädlich zu machen, bringt man das abgewogene Normaleisen in einen langhalsigen Kolben mit wenig W. u. einem Stück $KClO_3$ (etwa 1 g) zusammen u. fügt hierauf eine abgemessene Menge HCl hinzu. Zur Herst. solcher Stücke übergieſst man käufliches kristallisiertes Salz in einer flachen Porzellanschale mit wenig W., läſst den Kristallbrei durch langsames Abdampfen erstarren und bricht den erhaltenen Kuchen in passende Stücke; mit ihnen verläuft die Rk. mit HCl nicht so stürmisch als mit der sogenannten Santoninform. Nach dem Auskochen des Cl ist die Probe zur Gehaltsbest. fertig. — Bei der Gehaltsbest. des Fe in Erzproben ist auſser Cu u. As, die durch H_2S zu entfernen sind, noch ein Ti-Gehalt zu beachten, der aber bei der Reduktion der Eisenlsg. mittels $SnCl_2$ von keinem Einfluſs ist. Organische Substanzen lassen sich durch Rösten der Erzproben leicht unschädlich machen. — Ist auch ein Aufschlieſsen des in HCl unl. Rückstandes notwendig, so beeinfluſst auch das beim Schmelzen mit reinem Na_2CO_3, noch mehr mit kohlensaurem Natron-Kali, in Lsg. gehende Platin den Eisengehalt; die Ggw. von Fe erhöht *die Löslichkeit von Platin in HCl.* — Bei der Titration nach REINHARDT ist besonders zu beachten, daſs die mit $SnCl_2$ reduzierte Fl. nach dem Zusatz von $HgCl_2$ wenigstens 25 Sekunden in mäſsiger Bewegung gehalten, ehe sie in das mit $MnSO_4$ versetzte W. eingetragen wird, da

in der grofsen Verdünnung $SnCl_2$ wohl auf Permanganat, nicht aber auf $HgCl_2$ reduzierend wirkt.

Es ist wegen der Hygroskopizität mancher Erze vorteilhafter, lufttrockene Erzproben einzuwägen und nebenher eine Feuchtigkeitsbestimmung anzusetzen, als die bei 100° getrocknete *Probe* auf die Wage zu bringen. Ratsamer ist auch, besonders bei Schiedsanalysen, Titersubstanz und Erzprobe abzuwägen, als das eine Material zu messen und das andere abzuwägen. Zum Wägen gebraucht Vf. statt der Gewichte möglichst reines Erzpulver (z. B. aus schwedischem Magneteisenstein), dem die Gangart zum gröfsten Teil durch HCl u., wenn nötig, durch HF genommen ist, und das durch Abschlämmen des feinsten Staubes in ein gleichmäfsiges, nicht hygroskopisches Pulver verwandelt wird u. von dem dieselben Mengen eingewogen werden wie von der zu untersuchenden Probe. (Chem.-Ztg. **30**. 631—32. 27/6. Ruhrort. Rhein. Stahlwerke.) BLOCH.

Arthur Tighe, *Die Bestimmung des Tantals nach der Methode von Marignac.* Vf. konnte bei Best. des Ta als Pentoxyd nach MARIGNAC keine Kristalle des *Doppelfluorids* K_2TaF_7 erhalten, als er, gemäfs den Angaben der Lehrbücher, nach dem Lösen des Gemisches von Ta- und Nb-Oxyd ein Viertel des Gewichtes dieser Oxyde an saurem Kaliumfluorid zufügte. Die Kristalle erschienen vielmehr erst auf weiteren Zusatz dieses Fluorides und zwar wurden die besten Resultate erhalten bei Zusatz der doppelten Menge des Gewichtes des angewandten Metalles. Ferner zeigte sich, dafs das sonst in wss. HF ll. Gemisch der Oxyde nach dem Trocknen im Luftbade fast unl. wird, weshalb man sein Gewicht in einem besonderen Vers. bestimmen mufs. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 681. 31/7. [9/5.*] Sydney). HAHN.

G. Fendler u. C. Mannich, *Über den Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten.* Vff. geben eine Literaturübersicht, aus der hervorgeht, dafs die in dem Ministerialerlafs vom 20. Juni 1905 vorgeschriebenen Methoden zum Nachweis von rohem Holzgeist in Spirituspräparaten den Anforderungen der Praxis genügen. Der Acetonnachweis mittels der LEGALschen Rk. ist als Ausleserk. zu handhaben. Fällt diese Rk. negativ aus, so ist die Abwesenheit von rohem Holzgeist, wie er in Deutschland zu Denaturierungszwecken vorgeschrieben ist, erwiesen. Andernfalls wird man zum endgültigen Nachweis die gleichfalls amtlich vorgeschriebene, von Vff. wie folgt ausgearbeitete Methylalkoholrk. heranziehen, die auf der Oxydation des A. zu Aldehyd beruht: 10 ccm der zu prüfenden Fl. werden in einem 50 ccm-Kölbchen, auf das mittels einfach durchbohrtem Gummistopfen ein 70 cm langes, in den Abständen 25 und 45 ccm vom Ende zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr als Dephlegmator und Kühler gesetzt ist, vorsichtig mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Man destilliert innerhalb 4—5 Minuten 1 ccm ab, mischt das Destillat mit 4 ccm 2%ig. H_2SO_4 und trägt unter Kühlen und Umschütteln nach u. nach 1 g sehr fein zerriebenes $KMnO_4$ ein. Ist die Violettfärbung verschwunden, so filtriert man, erhitzt das meist rötliche Filtrat 20—30 Sekunden bis zum schwachen Sieden, kühlt ab u. mischt 1 ccm der farblosen Fl. unter gutem Kühlen mit 5 ccm konz. H_2SO_4 und verrührt die Mischung mittels eines Glasstabes mit 2,5 ccm einer frischen Lsg. von 0,2 g salzsaurem Morphin in 10 ccm konz. H_2SO_4. Enthielt das ursprüngliche Präparat mindestens 0,5% Methylalkohol, so ist die Fl. in 20 Min. intensiv violett oder rotviolett gefärbt. Gelbliche oder bräunliche Färbungen bleiben unberücksichtigt. (Vortrag von G. FENDLER auf der 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran, unter Berücksichtigung der neuesten Literatur ergänzt; Arbeiten aus dem Pharmazeut. Inst. der Univ. Berlin III. 1—18. 31/7. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

V. H. Veley, *Die Röse-Herzfeldsche und die Schwefelsäuremethode zur Bestimmung der höheren Alkohole. Eine kritische Betrachtung.* Die beiden genannten Methoden sind die offiziell für die Best. der sogen. Fuselöle in Spirituosen angenommen. Vf. prüfte die Genauigkeit der Methoden nach. Die RÖSE-HERZFELDsche Methode ist bei Anwendung einiger ziemlich zeitraubender Vorsichtsmafsregeln genügend genau. Bei der Schwefelsäuremethode hängt viel von der Konstruktion des Kolorimeters ab; aufserdem zeigen verschiedene Augen starke physiologische Verschiedenheiten. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 398—402. 15/5. [2/4.*].) POSNER.

Meth, *Über den Nachweis von Formaldehyd.* Die Rk. von RIMINI (Ann. di Farmacol. **98**. 97) auf Formaldehyd (Rotfärbung auf Zusatz von $FeCl_3$, salzsaurem Phenylhydrazin und HCl oder H_2SO_4) tritt auch, wenn auch mit etwas anderer Nuance u. geringerer Empfindlichkeit, mit *Akrolein* ein. Um Verwechslungen vorzubeugen, wird man daher, z. B. bei Unters. ranzig gewordener Fette auf Formaldehyd, besser die sehr empfindliche zweite RIMINIsche Probe mit salzsaurem Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und NaOH anwenden. Diese Reagenzien geben mit Formaldehyd eine Blaufärbung, die mit Akrolein nicht eintritt. (Chem.-Ztg. **30**. 666. 4/7.) BLOCH.

P. Carles, *Zur technischen Weinsäurebestimmung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 171; C. **1906**. I. 967.) Vf. beantwortet die inzwischen von MEHREN auf dem Kongrefs zu Rom aufgeworfenen Fragen in Bezug auf einige Einzelheiten der Weinsäurebest. wie folgt. Die alkal. Kaliumtartratlsg. ist bis auf 15 oder 13 g einzudampfen. Der Zusatz von Eg. kann 3—4 ccm betragen und ist in der Kälte vorzunehmen. Das Gemisch ist 10 Minuten lang zu rühren. Die Ggw. von Calciumphosphat beeinflufst das Resultat nicht merklich, gleichviel, welcher Indikator zur Anwendung kommt. Die Ggw. von Eisenphosphat hat einen Verlust von ca. 1% Weinstein zur Folge, die Ggw. von Tonerde kann diesen Verlust auf 2% erhöhen.

Vorgeschlagene neue Fassung der Methode von Goldenberg und Géromont zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in Weinhefen und gemischten Weinsteinen: 6 g fein pulverisierte Weinhefe digeriert man eine Stunde mit 9 ccm verd. HCl, D. 1,10, unter zeitweiligem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur, setzt ein gleiches Volumen W. hinzu, digeriert eine weitere Stunde, bringt die M. in einen 100 ccm-Kolben, füllt mit destilliertem W. bis zur Marke an und filtriert die Fl. durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäfs. 50 ccm des Filtrats gibt man in einen konischen Kolben, in dem sich 18 ccm einer 20%ig. K_2CO_3-Lsg. befinden, erhitzt die Fl. allmählich bis zum Sieden und erhält sie darin 15—20 Minuten, je nach der Menge des vorhandenen Calciumtartrats. Man filtriert die Fl. nunmehr an der Pumpe ab, gieſst das Filtrat in eine tarierte Porzellanschale, wäscht Kolben und Filter mit sd. W. bis zur neutralen Rk. und dampft die vereinigten Fll. auf dem Wasserbade auf 15, höchstens 13 g ein. Nach Ablauf einer Viertelstunde setzt man 3—4 ccm Eg., D. 1,064, hinzu und rührt ohne Unterbrechung 10 Minuten lang. An diesem Punkte kann eventuell die Best. bis zum anderen Tage unterbrochen werden. Den Inhalt der Schale versetzt man jetzt mit 100 ccm 96%ig., mindestens jedoch 94%ig. A., rührt 5 Minuten, damit der Nd. kristallinisch wird, gieſst den A. durch ein Filter ab, gibt auf den Rückstand von neuem 10 ccm A., dekantiert denselben wiederum und wiederholt diese Operation zehnmal. Man bringt den Nd. sodann völlig auf das Filter, wäscht Filter und Nd. so lange mit A. aus, bis Lakmuspapier von der abtropfenden Fl. nicht mehr verändert wird, bringt den Nd. samt Filter in die Schale zurück, gibt 100 ccm destilliertes W. hinzu, kocht eine Minute lang und titriert sogleich unter Benutzung einer Natronlauge, von der 50 ccm eine Lsg. von 1 g Kaliumditartrat in 100 ccm sd. W. neutra-

lisieren. Als Indikator dient Phenolphtaleïn. Als übliche Korrektur sind bei 20%ig. Hefen 0,70, bei einem Gehalt von 20 + n% 0,70 + (n × 0,2) in Abzug zu bringen. — Bei der Analyse der Weinsteine nimmt man 3 g in Arbeit und unterläfst die Anbringung einer Korrektur. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 571—75. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

J. F. Tocher, *Die Auffindung von Citraten und Tartraten.* Bei Gelegenheit von Arbeiten über die Trennung von Ni u. Co sind dem Vf. einige Besonderheiten im Verhalten der Metalllsgg. bei Ggw. von weinsauren und citronensauren Salzen aufgefallen und haben zur Ausarbeitung des folgenden Verf. zum Nachweis von Tartraten, Citraten und Malaten geführt: Konz. H_2SO_4 und Erhitzen liefern eine verkohlte M. bei *Weinsäure*, eine gelbliche Lsg. bei *Citronensäure*, eine dunkle Lsg. bei *Äpfelsäure*. Fügt man einige ccm Kobaltnitratlsg. und dann einen Überschufs von NaOH-Lsg. hinzu, so gibt *Weinsäure* mit dem Nitrat eine rote Lsg., die mit NaOH farblos wird, beim Kochen aber sich tiefblau färbt, um beim Abkühlen wieder zu verblassen. *Citronensäure* gibt eine tiefblaue Lsg. und, wenn man die neutrale Lsg. mit $CaCl_2$ kocht, einen Nd., *Äpfelsäure* gibt gleichfalls eine tiefblaue Lsg., mit $CaCl_2$ aber keinen Nd., und entwickelt beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 und K-Dichromat Geruch nach reifen Früchten. Die Rkk. scheinen in Beziehung zu stehen zu der Hydroxylgruppe der Verbb., weil 14 andere organische SS., die diese Gruppe nicht haben, auch die eigentümliche Rk. nicht geben. SS. wie Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Salicylsäure gaben alle auf Zusatz von NaOH einen bläulichen Nd., wie ihn auch die anorganischen Salze liefern, Gallus-, Gerb- und Carbolsäure gaben purpurne Lsg. und weinroten, bezw. grünlichen Nd. Keinen Zusammenhang haben die Rkk. mit der Asymmetrie des Moleküls, weil racemische Weinsäure ebenso wie Rechtsweinsäure reagierte, u. Citronen- und Äpfelsäure ja inaktiv sind.

Keine Ähnlichkeit mit den Rkk. der Wein-, Citronen- und Äpfelsäure haben auch die Rkk. der anorganischen SS. mit dem alkal. Co-Reagens. Die tiefblauen Co-Silikate werden beim Kochen mit Alkali purpurn, die blauen Co-Phosphate bilden mit ziemlich konz. Sodalsg. eine weifsliche, feste, gelatinöse M., und Co-Cyanide ändern die Farbe von Purpur zu dunkleren Tönen u. liefern eine gefärbte Lsg. Ammoniumpersulfat u. $KMnO_4$ liefern beide den pechschwarzen, schuppigen Nd. von Kobalti-Kobaltooxyd. Die gewöhnliche Rk. auf Zusatz von Alkali zu den anorganischen Co-Salzen aber ist die B. eines Nd. des blauen Hydrates, der beim Kochen oder Schütteln in verschiedener Weise nachdunkelt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 87. 28/7.) LEIMBACH.

Armand Gautier und **Clausmann**, *Über einige Schwierigkeiten, welche sich bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen ergeben.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 513—19. 5—20/6. — C. **1906**. I. 1189.) DÜSTERBEHN.

Henry Leffmann, *Neue Reaktion auf Saccharose und Milchzucker.* Befriedigender als die Verkohlung mit H_2SO_4 ist die Rk. mit Sesamöl u. HCl. Man mischt 1 ccm Sesamöl und 1 ccm konz. HCl, fügt etwa 0,5 g der zu untersuchenden Substanz hinzu, schüttelt kurz, aber intensiv, u. läfst 30 Minuten lang stehen. Man kann so noch weniger als 1% Saccharose erkennen, wenn man länger stehen läfst. — Die Methode kann zur *Auffindung von Saccharose in Milchprodd.* verwendet werden, sowie bei der Unters. eines neuen Rahmverdickungsmittels, das aus CaO und Saccharose besteht. (Chem.-Ztg. **30**. 638. 27/6. Philadelphia.) BLOCH.

W. D. Horne, *Die Klärung mit trockenem Bleisubacetat in der optischen Analyse*

zuckerhaltiger Substanzen. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 635 u. 638; C. **1906**. I. 969.) Neuere Unterss. haben ergeben, daſs durch den Pb-Nd. kein *Zucker* eingeschlossen oder zurückgehalten wird, und daſs bei der mit Hilfe der trockenen Klärung bestimmten Polarisation bei geschleuderten Zuckerrohrzuckern, Moskovaden und Melassezuckern nur + Differenzen von 0,034—0,06°, bei der gewöhnlichen Polarisation dagegen solche von 0,142—0,255° gegenüber der theoretischen erhalten werden. Die Differenzen sind auf die Ggw. unl. Stoffe in den Rohzuckern und auf noch unbekannte Ursachen zurückzuführen. Nach allem kann die trockene Klärung unbedenklich empfohlen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1409—11. Juni. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

Theodor Koydl, *Die Bewertung des Rohzuckers nach Kristallgehalt und Kristallbeschaffenheit.* Vf. berichtet über die von anderen Autoren und von ihm ausgeführten Verss. zur *Best. des Kristallgehaltes der Rohzucker* und zeigt, daſs man bei Anwendung von 8 Waschfil., von denen die erste aus 85%ig., mit Essigsäure versetztem Methylalkohol, die letzte aus Aceton und die übrigen aus stufenweise sich verändernden Mischungen beider bestehen, zu brauchbaren Zahlen gelangt. Aber auch das viel ältere PAYEN-SCHEIBLERsche Verf. führt zum Ziel, wenn man zunächst 86%ig. A., mit 5 Vol.-% Essigsäure versetzt, auf den Rohzucker bringt und die Lsg. mit 92%ig. A., dann mit 95%ig. und schlieſslich mit absol. A. verdrängt (die ersten 3 Lsgg. sind mit Zucker zu sättigen). Eine Kristallisation aus den Muttersirupen während des Waschprozesses ist nach hierauf bezüglichen Verss. nicht zu befürchten, ebensowenig geht von dem vorhandenen Kristallzucker etwas in Lsg. Das Verf. wurde an 57 eingehend untersuchten Erstprodd. böhmischer Fabriken geprüft. Die hierbei gemachten Beobachtungen haben zu dem Ergebnis geführt, daſs der Kristallgehalt und die nach dem Waschen leicht zu ermittelnde Kristallbeschaffenheit als wertvolle Hilfsmittel für die Bewertung der Rohzucker für Raffineriezwecke, sowie für die Kontrolle einer rationellen Arbeit bei der Erzeugung des Rohzuckers anzusehen sind. Die gewaschenen Kristalle der Rohzucker zeigten ein um ein geringes höheres spezifisches Drehungsvermögen als chemisch reiner Zucker, so daſs ein Teil der Pluspolarisation der Rohzucker in den Kristallen selbst zu suchen zu sein scheint. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 277—321. Nestomitz.) MACH.

G. Patein, *Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung der Laktose in der Milch.* Die vom Vortragenden gemachten Vorschläge sind schon in der früheren Veröffentlichung (J. Pharm. Chim. [6] **20**. 501; C. **1905**. I. 301) enthalten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1415—18. Juni. Vortrag, geh. auf dem Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

C. J. Koning, *Die Storchsche Reaktion. Vorläufige Mitteilung.* DE JONG und DE GRAAFF (Tijdschr. v. veeartsenijkunde Nr. 9. Juni 1906) geben an, daſs der negative Verlauf der *Reaktion mit p-Phenylendiamin und H_2O_2* auf eine Erwärmung der *Milch* bis 80° oder höher ohne Rücksicht auf die Dauer hinweist. Sie erhielten die Rk. aber noch in 10 Minuten, wenn sie die Milch sehr rasch auf 86° erhitzten. Für die Bereitung pasteurisierter Milch kommt so rasche Erhitzung praktisch nicht in Betracht, und auf Grund seiner Erfahrungen beim Pasteurisieren hält Vf. eine Erwärmung der Milch auf 73—74° für hinreichend, um die genannte Rk. negativ verlaufen zu lassen.

Gegenüber BABCOCK, der behauptet hat, daſs das H_2O_2-zersetzende Vermögen der Milch in Beziehung zur STORCHschen Rk. steht, macht Vf. darauf aufmerksam,

daſs eine 30 Minuten auf 65° erwärmte Milch H_2O_2 nicht mehr zersetzt, wohl aber die STORCHsche Rk. noch gibt. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 741—43. 14/7. [Juni.] Bussum.) LEIMBACH.

F. H. Alcock, *Formalin in Milch* läſst sich sicher erkennen, wenn man zu 2 ccm Milch das gleiche Volumen 20%ig. KOH-Lsg. setzt und heftig schüttelt, einen Überschuſs starker HCl zugibt und vorsichtig erwärmt. Es bildet sich ein Koagulum, das je nach der Menge gegenwärtigen Formalins mehr oder weniger tief violett gefärbt ist, während die darunter befindliche Fl. farblos bleibt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 28. 14/7.) LEIMBACH.

Herm. Merkel, *Über die Verwendung von Formalinlösungen bei der Uhlenhuthschen Bluntersuchung.* Der von LOELE (S. 716) empfohlene Zusatz von Formol-NaCl-Lsg. ist zweckmäſsig, wenn man sich auf die Sterilität des Materials nicht völlig verlassen kann. Dagegen ergab ein Kaninchen-Menschenserum, das nur für Menschenblut spezifisch war, bei Verwendung der LOELEschen Formalinkalklsg. auch in Auszügen von Ziegen-, Schweine- und Schafblut einen Nd. Auch andere spezifische Sera lieferten bei Anwendung der Formalinkalklsg. falsche Resultate. Daher muſs letztere von der Benutzung für die forensische Blutdiagnose ausgeschlossen bleiben. Die Beobachtungen, die Vf. mitteilt, zeigen aber ferner noch, wie wichtig es ist für die Zuverlässigkeit der biologischen Bluteiweiſsprobe, vor jeder forensischen Unters. auf eine bestimmte Blutart wieder die Spezifität des zur Verwendung gelangenden Serums, und zwar stets unter Beiziehung einer möglichst groſsen Zahl von Tierblutproben zu prüfen. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1520—22. 31/7. Erlangen. Patholog. Inst.) PROSKAUER.

Ottorino Carletti, *Neue Methode zum Nachweis freier Mineralsäuren bei Gegenwart organischer Säuren. Furfurol* verbindet sich bekanntlich mit aromatischen Aminen zu basischen Farbstoffen, und es gründet sich hierauf die JORISSEN-LINDETsche Rk. zum Nachweis von Furfurol in A. Vf. fand aber, daſs diese Rk. bei Anwendung von *Anilin* nur bei Ggw. organischer SS. eintritt, nicht aber bei Anilinsalzen mit Mineralsäuren oder nach Zusatz der letzteren zu dem ursprünglich mit organischen SS. verbundenen Anilin. Man kann daher auf diese Weise kleine Mengen freier Mineralsäuren z. B. im *Wein* und *Essig* nachweisen. Zu diesem Zweck eignen sich die folgenden zwei Lsgg. a) 5 g reines Anilin werden mit 20 g konz. Essigsäure versetzt und mit destilliertem W. auf 100 ccm aufgefüllt, und b) 1 g frisch bereitetes Furfurol wird mit 95%ig. A. zu 100 ccm aufgefüllt. Man verfährt folgendermaſsen: Zu 50 ccm vorher mit Tierkohle entfärbtem Wein oder Essig fügt man 25 ccm 95%ig. A, nimmt von diesem Gemisch 10 ccm, fügt 5 Tropfen der Lsg. a) hinzu, schüttelt etwas und mischt mit 5 Tropfen Furfurollsg. Bei Abwesenheit freier Mineralsäuren wird fast sogleich eine deutliche Rosafärbung auftreten, die in einer halben Stunde ihre höchste Intensität erreicht. Enthält dagegen der Wein oder Essig eine freie Mineralsäure (H_2SO_4, HCl oder HNO_3, selbst nur $^1/_{1000}$), so behält die Fl. ihre ursprüngliche schwache, grünliche Färbung unverändert bei. Diese genügend empfindliche Methode versagt nur bei gegipsten Weinen. (Boll. Chim. Farm. **45**. 449—51. Juni.) ROTH-Cöthen.

E. H. Farr und **R. Wright**, *Das Salpetersäureverfahren für die Bestimmung des Strychnins.* Vff. geben folgende Einzelheiten des von der U. S. P. angenommenen Verf. der Strychninbest., mit dem sie selbst sehr zufriedenstellende Resultate erhalten haben: Das gesamte Alkaloid, in der üblichen Weise aus 5 ccm fl. Extrakt oder 25 ccm Tinktur erhalten, wird auf dem Wasserbad in 15 ccm 3%ig. H_2SO_4

gelöst, die Lsg. auf 50° abgekühlt und nach Zusatz von 3 ccm einer Mischung gleicher Teile HNO_3 (D. 1,42) und W. 10 Minuten bei Seite gestellt. Im Scheidetrichter setzt man dann 50 ccm Pottaschelsg. B. P. zu und schüttelt mit 1 × 10 und 2 × 5 ccm Chlf. Die Chlf.-Lsgg. gibt man in ein gewogenes Porzellanschälchen mit 3 ccm Amylalkohol, vertreibt das Chlf. im w. Luftstrom u. trocknet schliefslich auf dem Wasserbad. Das Strychnin wird dabei in oft ganz weifsen, gewöhnlich aber leicht gefärbten Kristallen erhalten. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 83. 28/7.)
LEIMBACH.

E. W. Mann, *Bemerkung über Strophantus und Strophantin.* Untersucht wurden 1. Samen aus einer Handelsware Strophantus unbekannter Herkunft, 2. Samen von Strophantus Kombé „Mandala brand", 3. von Strophantus Nicholsoni, 4. von Strophantus gratus. Die zwei ersten gaben mit 80%ig. H_2SO_4 grüne Färbung, 3. wurde auffallend rot, 4. zeigte gelbliche Nelkenfarbe. Der Ölgehalt der Samen war 34,08, 34,76, 29,90, 35,01%; die D. des Öles 0,9249, 0,9278, 0,9219, 0,9230; freie S. als Ölsäure berechnet 7,55, 6,84, 14,34, 5,17%; VZ. 192,6, 189,7, 190,5, 191,3; Jod wurde in 18 Stunden absorbiert 100,7, 99,4, 99,7, 93,3%. F. der Fettsäuren 33°, 33°, 33°, 29°. Strophantingehalt 7,27, 6,87, 3,69, 7,76%; Farbrk. des Strophantins mit 80%ig. H_2SO_4 1. und 2. tief grün, 3. und 4. braun. Strophantin nach der Strophantidinmethode bestimmt 9,36, 8,92, 7,36, 3,88%. Die Strophantidinmethode ist zuerst von BARCLAY (Pharmaceutical Journal 28/11. 1896) beschrieben worden und beruht auf der Hydrolyse des Strophantins zu Strophantidin. Sie gab hier ganz andere Werte als die bei der ersten Strophantinbest. angewendete Methode, für die Vf. folgende Vorschriften gibt: 100 g Samen werden gepulvert und mit PAe. ausgezogen; das Öl wird in der üblichen Weise getrennt und untersucht. Das ölfreie Pulver wird lufttrocken auf einen Dreschelextraktor gebracht und 30 Stunden mit kochendem absol. A. perkoliert, das Perkolat wird abgedampft und der Rückstand k. mit W. aufgenommen. Zu der wss. Fl. setzt man einen leichten Überschufs einer Lsg. von basischem Pb-Acetat, filtriert, behandelt das Filtrat mit einem Überschufs von Na_2SO_4, filtriert, verdampft das Filtrat bei niederer Temperatur mit 10 g feinem Sand, pulvert das Prod. und zieht es im Soxhlet mit sd. Amylalkohol aus. Die Hauptmasse des Lösungsmittels entfernt man auf dem Wasserbad, trocknet aber vollständig bei 60°.

Schon aus den verschiedenen Resultaten der beiden Methoden, ganz sicher aber aus dem Ergebnis der physiologischen Unters., wonach die lethale Dosis pro 100 g Frosch bei 3. innerhalb der Versuchsgrenzen gar nicht erreicht wurde, bei 2. mit 5 Minims (1 Minim = 64,8 mg), bei 4. mit 3,8 Minims erreicht war, ging hervor, dafs es sich in den verschiedenen Pflanzen um Glucoside verschiedener chemischer Zus. handelte, dafs demnach eine chemische Prüfung von Strophantus nur Wert hat, wenn der botanische Charakter sicher gestellt ist, dafs aber anderenfalls nur die physiologische Unters. entscheiden kann. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 93—94. 28/7.)
LEIMBACH.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1905.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 74—76. April. 105—9. Mai. 134—37. Juni. 158—61. Juli u. 182—87. Aug.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.* Vf. wendet sich gegen die „Berechnungen" von HEINZ (S. 175) über die Wirksamkeit der Kugeltürme und

Plattentürme und hebt die Vorzüge der letzteren hervor unter Anerkennung der sinnreichen Konstruktion und weiten Verbreitung der ersteren. Er zieht den Kugelturm dem Koksturm vor, weil in ersterem die Gaskanäle enger und regelmäfsiger sind und gebrannter Ton dem reduzierenden Koks überlegen ist. Der Plattenturm hat seine richtige Stätte da, wo es sich nicht nur um mechanische Absorption, sondern auch um chemische Rk. handelt, wie bei den Türmen der Schwefelsäurefabriken. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1125. 22/6. [19/5.].) BLOCH.

E. Hartmann und **F. Benker**, *Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozefs.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **19**. 132; C. **1906**. I. 975.) Besprechung der wichtigeren Konstruktionen, besonders des sogenannten Duccoofens. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1125 bis 1134. 22/6. 1188—95. 29/6. [17/4.].) BLOCH.

M. Simonis und **R. Rieke**, *Elektrische Versuchsöfen mit kleinstückiger Kohlewiderstandsmasse.* Beschreibung einiger *Ofentypen*, die, auf dem BRONNschen Verf. elektrischer Widerstandserhitzung beruhend, vor allem dazu bestimmt sind, als keramische Versuchsöfen zu dienen. Diese Öfen sind zur Erreichung jeder beliebigen Temperatur geeignet. Die Höhe der erreichbaren Temperatur ist nur durch die Schmelzbarkeit des Ofenmaterials begrenzt. Auch andere Nachteile der keramischen Öfen kommen bei den elektrischen Versuchsöfen nicht in Frage. Konstruktion und Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1231—33. 6/7. [7/5.] Berlin. Chem.-techn. Versuchsanstalt bei der königl. Porzellanmanufaktur.) BLOCH.

F. Heyl, *Universaltrockenapparat.* Beschreibung und Skizzierung eines für alle nichtflüssigen und klebenden Materialien, wie Getreide, Gras, Grummet, Gemüse, Hopfen, Samen, Obst, Rohzucker, Chemikalien, Sand, geschnitzelte Rüben, Kartoffeln und Biertreber etc., bestimmten Trockners. — Hersteller: F. HEYL und P. HEIL, Darmstadt. (Chem.-Ztg. **30**. 666. 4/7.) BLOCH.

Ernst Brezina, *Die Donau vom Leopoldsberge bis Preſsburg, die Abwässer der Stadt Wien und deren Schicksal nach ihrer Einmündung in den Strom.* Die Arbeit bringt zunächst eine Zusammenstellung der auf „Flufsverunreinigung" bezüglichen Literatur, und berichtet dann über eigene Beobachtungen, die auf einer Reihe von Donaufahrten gemacht wurden. Es werden die Analysen des Donauwassers von verschiedenen Teilen der beobachteten Strecke, sowie von Abww., die hier in Betracht kommen, mitgeteilt und besprochen; berücksichtigt sind ferner die bakteriologische Beschaffenheit und besonders die bei Bruttemperatur wachsenden Keime im W. Von der Best. der „*Sauerstoffzehrung*" (vgl. Arch. f. Hyg. **38**. 215; **46**. 64; Festschr. f. KOCH 577; C. **1900**. II. 1160; **1903**. I. 532; **1904**. I. 1300) sagt Vf., dafs sie nächst der Keimzählung die beste und feinste der von ihm angewendeten Methoden sei. Vf. zieht aus seinen Unterss. Schlüsse über die Vorgänge der Selbstreinigung in der Donau. (Z. f. Hyg. **53**. 369—499. Wien. Hyg. Inst.) PROSK.

M. G. Levi und **M. Voghera**, *Weitere Untersuchungen über die Funktion des Katalysators im Deacon-Prozefs (Chlordarstellung). II.* LEVI und BETTONI waren (Gaz. chim. ital. **35**. I. 320; C. **1905**. II. 173) zu dem Schlusse gekommen, dafs die Avidität des Katalysators zum W. das Ausschlaggebende ist, während alle bisherigen Erklärungsverss. versagen. Die Vff. verwenden nun noch andere Katalysatoren als $CuCl_2$ und prüfen ihre Theorie. Die Trocken-, Mefs- und Mischvorrichtungen werden verbessert, der Bimsstein in Körnerform verwendet, der Gasstrom verlangsamt. Das resultierende Gasgemisch wird nicht mehr mit H_2SO_4 getrocknet, weil die S. HCl und Cl_2 absorbiert.

CuO gibt bei 300° in einem trockenen Gemisch von gleichen Teilen HCl und Luft Cl_2 und $CuCl_2$. In 27 Stunden wurden unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen bei 300° 21% des $CuCl_2$ im Oxychlorid und Cl_2 zersetzt, bei 400° entwickelt sich die gleiche Menge Cl_2 bereits in 8 Stunden. Oberflächliche Verwandlung des $CuCl_2$ in Oxychlorid durch zu scharfes Trocknen verhindert bei 250° jede Cl_2-Entw. und verringert sie bei 400°.

Die Ausbeute steigt, wenn die Menge HCl im Gasgemisch sinkt. Doch sind die einzelnen Verss. quantitativ nur bis zu einem gewissen Grad vergleichbar, da kleine physikalische oder chemische Unterschiede im Katalysator von grofsem Einfluſs sind. Benutzt man denselben Katalysator längere Zeit (40 Stunden), so zeigt sich keine Abnahme seiner Wirksamkeit.

Mit $CuSO_4$ bei 400° und einem Verhältnis von Luft : HCl wie 6 : 1 erhalten die Vff. in 2 Stunden eine Cl_2-Ausbeute von 55%, wobei das $CuSO_4$ fast unverändert bleibt. Es bildet sich ganz wenig Chlorid. Die Ausbeute ist geringer als beim Arbeiten mit $CuCl_2$ als Katalysator. Trockenes HCl-Gas verwandelt $CuSO_4$ bei 400° partiell in $CuCl_2$. Verwendet man $CuSO_4$ als Katalysator, so nimmt seine Wirksamkeit mit der Zeit erheblich ab.

$CaCl_2$ ist kein guter Katalysator, obgleich das Salz die allergröfste Aviditāt zum W. hat. Die Ausbeuten (3—8%) steigen mit der Temperatur, aber schwach. $BaCl_2$ gibt selbst bei 525° kein Cl_2; hingegen ist $MgCl_2$ ein sehr guter Katalysator, es verliert erhebliche Cl_2-Mengen bei der Rk. $NiCl_2$ ist nicht günstig.

Die alte Hypothese von DEACON (B. von Oxychloriden) erklärt die Versuchsdaten in dieser Arbeit sehr gut. Je mehr das Metall zur B. von Oxychloriden neigt, ein desto besserer Katalysator ist es (cf. Mg und Ca!) Es dürfte sich also um eine Katalyse mit Zwischenrkk. handeln.

Eine temporäre B. von Hydraten wäre ebenfalls eine gute Erklärung. Die Instabilität von Hydraten bei den hohen Temperaturen wäre kein Hindernis; der sofortige Zerfall der Hydrate würde den katalytischen Effekt geben, wobei der Katalysator, der Definition gemäfs, schliefslich unverändert bleibt.

Die von HABER (Thermodynamik technischer Gasrkk.) angegebene Formel für den DEACON-Prozefs, welche die Resultate von LUNGE u. MARMIER so gut wiedergibt, schliefst die intermediäre B. von Hydraten nicht aus. Das negative Resultat mit $CaCl_2$ erklärt sich vielleicht durch Hydrolyse, die die an sich schon komplexe Rk. noch mehr kompliziert.

Beim $MgCl_2$ liegt die Sache anders, da das bei der Hydrolyse gebildete $Mg(OH)_2$ weit leichter zerfällt als das $Ca(OH)_2$. Dafs $CuCl_2$ und $NiCl_2$, die bei höheren Temperaturen Cl_2 abgeben, mit steigender Temperatur bessere Katalysatoren werden, steht mit der alten DEACONschen Theorie im Einklang u. mit der Hydrattheorie der Vff. nicht im Widerspruch. Die Verss. mit $CuSO_4$ stützen die Hydrattheorie. Die in der ersten Arbeit studierte Stabilität und Wirksamkeit der Oxychloride bei verschiedenen Temperaturen sprechen gegen die DEACONsche Theorie; jedenfalls genügt die Theorie allein nicht zur Erklärung aller Tatsachen. Der DEACON-Prozefs scheint also ein Prozefs mit doppelter Katalyse zu sein.

In der Technik mufs man nach Möglichkeit vermeiden, dafs die HCl mit Fe in Berührung kommt, da sonst Eisenchlorid in den Katalysator destilliert, dort zu Oxyd zers. wird und den Katalysator schwächt. Die Vff. berufen sich auf eigene Verss., Beispiele aus der Technik und auf Verss. in der Grofsh. chem. techn. Prüfungs- u. Versuchsanstalt in Karlsruhe. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 513—34. 18/7. 1906. [12/10. 1905.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Alexander Lampen, *Ein elektrischer Widerstandsofen für die Messung hoher Temperaturen mit dem optischen Pyrometer.* Mittels des vom Vf. angegebenen

Widerstandsofens, über den näheres aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals zu ersehen ist, wurde der Reaktionsverlauf beim Erhitzen eines der Gleichung $3C + SiO_2 = 2CO + SiC$ entsprechend zusammengesetzten Gemisches aus Sand und Koks beobachtet. Es zeigte sich, daſs die Rk. bei ca. 1600° beginnt. Die B. von kristallisiertem *Siliciumcarbid* (Carborundum) beginnt zwischen 1900 und 2000° und die Zers. in Silicium und Graphit zwischen 2200 und 2240°. Der erstere Punkt ist früher zu 1950°, der letztere zu 2220° ermittelt worden. Bei der Verwendung reiner Materialien und bei Prüfung innerhalb enger Temperaturintervalle wurden bei 1615° die ersten Anzeichen einer Rk. beobachtet, während bei 1600° die Ggw. von Carbid nicht mit Sicherheit nachweisbar war.

Bei der Unters. eines Gemisches aus fein gepulvertem Koks und Calciumoxyd ergab sich, daſs nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 1700° die Ggw. von *Calciumcarbid* nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, während bei 1725° Spuren und bei 1740° mehr Carbid nachgewiesen werden konnte.

Vf. hat sodann annähernde Bestst. der FF. einiger schwer schmelzbarer Materialien ausgeführt. Feuerfester Ton (HENRY MAURER N. Y.) zeigte bei 1350° keine Veränderung und war bei 1400° geschmolzen, feuerfeste Ziegel (HENRY MAURER No. 2 A) waren bei 1550° teilweise, bei 1600° vollkommen geschmolzen, Tiegelporzellan (Dresden) zeigte bei 1600° abgerundete Ecken u. war bei 1650° geschmolzen, Stücke reinen Quarzes zeigten bei 1650° abgerundete Ecken und waren bei 1700° geschmolzen, Magnesiaziegel mit hohem Eisengehalte zeigten bei 1900° abgerundete Ecken u. waren bei 2000° vollkommen geschmolzen, im elektrischen Flammenbogen geschmolzen gewesene Magnesia schmolz bei 2000°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 846—53. Juli. [15/3.] Columbia Univ. Elektrochem. Lab.) ALEXANDER.

S. A. Tucker und **Alexander Lampen**, *Die Messung der Temperatur bei der Bildung von Carborundum.* Wenn ein Carborundumofen der gebräuchlichen Form nach der Benutzung geöffnet wird, so zeigen sich scharfe Grenzlinien zwischen den Schichten von Graphit, Carborundum (kristallisiertes Siliciumcarbid) und Siloxicon (amorphes Siliciumcarbid). Wenn es möglich gemacht wird, daſs unter einheitlichen Bedingungen an verschiedenen Punkten des Querschnittes Temperaturmessungen ausgeführt werden, so kann die Temperatur der B. von Carborundum und dessen Zers. in Graphit und Silicium leicht bestimmt werden. Vff. erreichten dies durch Anwendung eines Ofens, durch dessen Mitte ein horizontales Graphitrohr geführt war. Das Graphitrohr enthielt einen Pfropfen, der an jeden beliebigen Querschnitt geschoben werden konnte, und dessen Temperatur mit einem optischen Pyrometer gemessen wurde. Als Bildungstemperatur für Carborundum (d. i. der Punkt, wo das amorphe Carbid in das kristallisierte übergeht) wurden bei zwei Verss. 1920° und 1980° ermittelt, während als Temperatur der Zers. in Graphit und Silicium 2218 u. 2223° gefunden wurden. Die Grenzlinie zwischen Siloxicon u. Carborundum ist weniger scharf als die Linie zwischen Carborundum und Graphit. Dies erklärt die Verschiedenheit der Resultate bei der Best. der Bildungstemperatur des Carborundums. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 853—58. Juli. [15/3.] Columbia Univ. Elektrochem. Lab.) ALEXANDER.

Walter C. Hancock, *Einige Temperaturbeobachtungen beim Brennen von Waren aus feuerfestem Ton.* Vf. mißt mit einem elektrischen Pyrometer die Temperatur beim Brennen eines gewöhnlichen Ringofens und gibt die Resultate im Diagramm wieder, Auffallend ist besonders das lange Stehenbleiben der Temperatur bei 500°, das zeigt, daſs hier Wärmeabsorption und Dehydratisierung des Tons stattfindet. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 615—16. 16/7. [16/5.*].) POSNER.

B. L. Vanzetti, *Über die Siliciumverbindungen vom Eisen. Ein Fall der Bildung von Siliciden im elektrischen Ofen.* Vf. beobachtete die B. eisenhaltiger Verbb. beim Erhitzen von Mischungen von Silicium, Kalk und Kohle im elektrischen Ofen, und zwar stammte das Eisen aus dem zu den Verss. benutzten Koks. 20 kg feiner Koks wurden, mit 20 kg kieselhaltigem Glassand und 50—60 kg frischem Kalk innig gemischt, der Einw. eines Stromes von 800 Amp. und 80 Volt etwa 2 Stunden in einem im Inneren mit Magnesia ausgekleideten elektrischen Ofen unterworfen, wobei eine Temperatur nahe an 3000° erreicht wurde. Metallkügelchen sammelten sich in der geschmolzenen M. nahe am Boden; dieselben zeigten (16 Proben) eine D. von 5,76—6,29, eine Härte nahe 7 (MOHSsche Skala) und ein gleichmäfsiges physikalisches und chemisches Verhalten. Verd. Mineralsäuren greifen nicht, konz. nur langsam und in der Wärme an; KOH-Lagg. wirken in der Wärme, weit energischer im geschmolzenen Zustande; auf den Magneten sind sie ohne Einfluſs. Bei der Analyse zeigten 4 Proben eine Zus. von 65,74—67,21% Fe und 33,00—34,10% Si (Theorie für FeSi: Fe 66,43 und Si 33,57). Die B. dieses *Ferrosiliciums* ist so zu erklären, daſs das freigemachte Si mit dem aus der Kohle (der Koks enthielt etwa 3% Fe_2O_3) reduzierten und eventuell schon verkohlten Eisen in Verb. tritt. Das Si vertreibt den C und tritt an seine Stelle. Bei Ggw. anderer zum Si Affinität zeigender Elemente verteilen sich diese zwischen den betreffenden Metallen. So entstand bei Zusatz von etwas Cu keine homogene M., etwas Si-haltiges Cu, met. Fe, eine kristallinische M. der Formel Fe_2Si — 2 Proben ergaben Fe 80,36—80,49%, Si 19,61—19,78%, ber. für Fe_2Si 79,83, bezw. 20,17 — und ganz wenig FeSi. — Bei 3-stdg. Erhitzen bei noch höherer Temperatur — Verflüchtigung des Kalks — fanden sich auch in der grauschwarzen harten M., die zum gröſsten Teil aus Calciumsilikat bestand, Metallkügelchen, D. 3,96—5,54, die aber keine konstante Zus. aufwiesen. Jedenfalls geben diese Verss. der B. von Ferrosiliciumverbb. aus Gemischen mit so geringen Mengen Fe und die so groſse Beständigkeit derartiger Verbb. gegenüber selbst energischen Reaktiven einen Beweis für die groſse Affinität von Fe und Si. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 498—513. 18/7. 1906. [Juli 1905.] Mailand. Allgem. chem. Lab. K. höhere Agrikulturschule.)
ROTH-Cöthen.

W. Lermantow, *Über Härtebestimmungen fester Körper.* Auf Grund einiger Verss. mit gehärteten *Stahlsorten* schlieſst Vf., daſs die „sklerometrische Härte" der Mineralogen und die „absolute Härte" von HERTZ-AUERBACH ganz verschiedene Eigenschaften derselben Stoffe darstellen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. Phys. Teil. 82—85. 4/7. [12/1.] Petersburg. Phys. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Arthur H. Hiorns, *Einwirkung gewisser Elemente auf die Struktur und die Eigenschaften des Kupfers.* (Vgl. C. **1906**. I. 977.) Vf. untersucht den Einfluſs anderer Elemente auf die Eigenschaften des Kupfers gleichzeitig durch Verfolgung der Gefrierpunktskurven (s. das Diagramm im Original) und durch die mikroskopische Prüfung der polierten und geätzten Schnittflächen (s. die Photogramme im Original). — *Arsen.* Die Gefrierpunktskurve zeigt die Existenz folgender Verbb.: Cu_5As, F. 685°. Cu_3As, F. 747°. Cu_5As_2, F. 847°. Cu_2As, F. 740°. Darüber hinaus existieren nur mechanische Mischungen. — *Antimon.* Die Gefrierpunktskurve zeigt ein Minimum bei 31,5% Sb, ein Maximum zwischen den Verbb. Cu_3Sb und Cu_2Sb und ein Minimum bei 75% Sb. — *Phosphor.* Die Kurve hat ein Minimum bei 8,21% P u. ein Maximum bei 14% P, welche Menge gleichzeitig die Sättigungsgrenze ist. — *Wismut.* Minimum bei 57% Bi. Die Kurve verläuft dann fast horizontal bis 70% Bi (Cu_3Bi_2 und Cu_3Bi?). — *Blei.* Minimum bei ca. 40% Pb. Dann fast horizontaler Verlauf von 45—80%. Es lieſs sich weder eine chemische Verb., noch eine eutektische Mischung nachweisen. Wegen der Resultate der mkr.

Unters. muſs auf das Original verwiesen werden. Kleine Mengen (unter 1%) aller untersuchten Verunreinigungen erniedrigen den F. des Cu. Zusatz gleicher Mengen wirkt in der Reihenfolge: Sb, As, P. Die schädliche Wirkung eines Bi-Zusatzes zum Kupfer ist bekannt. Es scheiden sich kleine Kügelchen von Bi aus, die die Homogenität des Metalles unterbrechen. Ähnlich wirkt Pb. Die Streckbarkeit des Cu wird von P wenig beeinfluſst; As vermindert dieselbe etwas, Pb stärker und Bi am stärksten. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 616—24. 16/7.) POSNER.

F. Schubert, *Über einen aus Melasse gewonnenen blauen Farbstoff.* Vf. hat die Natur der grünen bis blauen Farbstoffe, die nach dem Verf. von WICHARDT (DRP. 167122; C. **1906**. I. 622) gewonnen werden, aufzuklären gesucht und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daſs die Farbstoffbildung nur in einer Reduktion der MoO_3 durch reduzierende Zuckerarten zu suchen ist, und daſs der WICHARDTsche Farbstoff oder doch wenigstens sein färbendes Prinzip mit dem blauen, in W. l. *Molybdän*oxyd von BERZELIUS identisch ist. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 274—76. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

Fr. Sachs, *Beziehungen zwischen dem Gehalt der Rüben und der Reinheit des Diffusionssaftes, sowie der gekochten Massen, die daraus hervorgehen.* Vortragender tritt für Verbesserung der Fabrikskontrolle, namentlich für die Best. der Reinheit der 1. Füllmasse durch die von ihm seit langem empfohlene indirekte Berechnung ein. An Stelle des Reinheits- und des Salzquotienten sind zweckmäſsig der Nichtzuckerquotient und der anorganische Quotient (Menge des Nichtzuckers, bezw. der Mineralstoffe auf 100 Tle. Zucker) zu setzen. An der Hand eines umfangreichen Materials, aus dem für die kontrollierten belgischen und holländischen Fabriken die Mittelzahlen für die Jahre 1892/93 bis 1904/05 berechnet wurden, werden sodann die Beziehungen zwischen dem *Zuckergehalt* der Rübe, dem Nichtzucker des Diffusionssaftes und der 1. Füllmasse und dem Aschengehalt der 1. Füllmasse, sowie die in der genannten Zeit eingetretenen Änderungen in diesen Beziehungen erörtert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1403—9. Juni. Vortrag, geh. auf dem Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

Al. Grosjean, *Über die Acidität der Diffusionssäfte.* Die während einer Kampagne durchgeführte Best. der Acidität des Diffusionssaftes nach HERME haben erkennen lassen, daſs die scheinbare Reinheit sich kaum ändert, u. die Glucosemenge klein bleibt, wenn die Acidität auf 100 ccm Saft bis 0,120 g S., als Oxalsäure berechnet, beträgt, daſs bei höherem Säuregehalt das Sinken der Reinheit bemerkbar wird, und zugleich die reduzierenden Verbb. zunehmen. In allen Fällen steht die Menge der letzteren im engen Zusammenhange mit der Acidität. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1418—20. Juni.) MACH.

Robart, *Beitrag zum Studium der Füllmassenarbeit.* Vf. erörtert an praktischen Beispielen die für den Fabriksbetrieb wichtige Berechnung der Menge des zurückzuführenden Ablaufes u. gibt Anleitungen für die zweckmäſsige Ausführung dieser Berechnungen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1421—28. Juni.) MACH.

Eug. Lallemant, *Verfahren zum vollständigen Ausziehen des Zuckers aus der Rübe ohne Erzeugung von Nachprodukten.* Durch Vervollkommnung der früher erfolglos gebliebenen Verff. ist es Vf. gelungen, den Zucker in sehr reiner Form durch Extraktion der Rübe mittels A. zu gewinnen. Die mit Hilfe der neueren Trocknungsapp. ohne Zuckerzers. getrockneten Rüben werden zur leichteren Extraktion des Zuckers möglichst fein gemahlen und in geeigneten App. mit 90%ig. A.

bei 75° behandelt (auf 100 kg trockner Rüben 250 l). Der A. wird nach der Sättigung mit Zucker in einen Kühler gebracht, in dem sich nach Impfung mit Zuckerkristallen ein Teil des Zuckers ausscheidet, und wieder zurückgeführt, bis nach 10- bis 12maliger Wiederholung des Vorganges das Rübenpulver erschöpft ist. Derselbe A. läfst sich noch zur Extraktion von 4 weiteren Chargen verwenden, worauf der A. durch Dest. wiedergewonnen wird. Der Trockenrückstand, entsprechend der Rübe minus Zucker und W., ist ein sehr brauchbares und haltbares Futtermittel. Der im Kühlapp. ausgeschiedene, fein kristallinische Zucker ist zweckmäfsig sofort zu raffinieren. Die Installations- und Betriebskosten des Verf. sind nach Vf. niedriger als bei der gewöhnlichen Zuckerfabrikation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1428—34. Juni.) MACH.

H. Ost, *Zur Geschichte der Strontianentsuckerung.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **19**. 609; C. **1906**. I. 1766.) DUBRUNFAUT und LEPLAY liefsen sich die Entzuckerung mit Strontian zuerst in Frankreich patentieren; sie haben aber das Verf. weder wissenschaftlich durchgearbeitet, noch im grofsen ausgeführt. Der wirkliche Erfinder ist Ingenieur MAX FLEISCHER, der mit seinem Sohne EMIL das Distrontiumsaccharat genau studierte und dann im Verein mit anderen das Verf. in die Praxis einführte (1867—70). SCHEIBLER hat dann das Saccharatverf. nochmals erfunden und Patente darauf erhalten (1880). (Z. f. angew. Ch. **19**. 1196—97. 29/6. [15/5.].) BLOCH.

H. Elion, *Einige Erfahrungen aus der Reinhefefabrikation.* (Vortrag vor dem 6. internationalen Kongrefs für angewandte Chemie in Rom.) Vf. verwendet noch ausschliefslich die im Herbst 1886 in den Betrieb eingeführten beiden Varietäten der Hefe. Sie haben ihren ursprünglichen Charakter völlig beibehalten. Das rührt wohl mit daher, dafs die Apparathefe nicht gleich dem Grofsbetrieb überlassen, sondern eine erste Bottichgärung bei praktisch ermittelten Bedingungen an Temperatur und Lüftung durchzumachen hat. Beim Abfüllen des App. wird die zur Einleitung der nächstfolgenden Gärung zurückgehaltene Hefe nicht möglichst von Bier befreit, sondern der gröfste Teil der vergorenen Fl. abgelassen, der Rest mit der Hefe aufgerührt und der App. so weit entleert, dafs die zur Einleitung der nächstfolgenden Gärung nötige Menge Hefe zurückbleibt. — Eine Entartung der Hefe konnte nach 10 Jahren nicht beobachtet werden, nur die Fähigkeit der Sporenbildung war geringer geworden; bei richtigen Züchtungsverhältnissen dürfte also die Hefe im Apparat ihre gewünschten Eigenschaften unbegrenzt lange beibehalten. — Vf. beschreibt eine Vorrichtung, um den Stand der Flüssigkeit in den Apparat leichter beobachten zu können, und empfiehlt gegenüber WICHMANN (LAFARs Handbuch der techn. Mykologie) die Anwendung von Dreiweghähnen zum Ein- u. Abfüllen bei Gärapp. (Chem.-Ztg. **30**. 635—36. 27/6. Haag.) BLOCH.

J. J. Reijst, *Das Kokosöl. Beitrag zur Kenntnis der Fette und Fettsäuren.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 271—90. [Dez. 1905.] Leiden. — C. **1906**. I. 1061.) LEIMBACH.

Hans Bucherer, *Teerfarbenchemie.* Bericht über Stand und Fortschritte in den Jahren 1904 und 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1169—77. 11/4. 1221—31. 6/7. Dresden.) BLOCH.

Eug. Grandmougin, *Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit.* Vf. empfiehlt die Verwendung von *Natriumhydrosulfit* zur Best. der Konstitution von *Azoverbb.* durch reduzierende Spaltung. Der Azokörper wird in sd., wss. oder alkoh. Lsg. mit der zur Entfärbung nötigen Menge einer kons. Natriumhydrosulfitlsg. versetzt, worauf man die Reduktionsprodd. in geeigneter Weise isoliert. Be-

schrieben wird die Reduktion von Orange II, Benzolazo-β-naphtol, 2-Benzolazo-α-naphtol, α-Nitroso-β-naphtol und Azobenzol.

Neu dargestellt wurden die Acetylderivate des *2-Aminonaphtols-(1)*. Das *Diacetylderivat* $C_{14}H_{13}O_3N$ entsteht beim Kochen von Aminonaphtolchlorhydrat mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid; Nadeln aus A. oder Lg., F. 116°, ll. in Bzl., h. A., unl. in SS. und Alkalien. — *N-Monoacetylderivat* $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. B. durch partielle Verseifung des Diacetylderivates oder auch durch Reduktion von 2-Nitro-1-acetoxynaphtalin (unter Wanderung der Acetgruppe); Nadeln aus Lg. oder A., F. 128—129°; ll. in A., Ä., wl. in k. Lg., ll. in Alkalien, unl. in Säuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2494—97. 21/7. [9/7.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

H. J. Watson, *Bemerkungen über schäumenden Leim.* Vf. hat den Einfluſs der Ggw. freien Alkalis oder alkal. Erden und freier SS., des Zusatzes von Zinkverbb., längeren Erhitzens in offenen Pfannen oder unter Druck u. dgl. untersucht und kommt zu folgendem Schluſs: Wenn man gutes Material verwendet, es gründlich entfettet und reinigt, und wenn man dann die Erhitzungszeit möglichst abkürzt, kann man erwarten, einen praktisch schaumfreien Leim zu erhalten. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 209—11. 15/3. [24/1.*] Derby. Nottingham.) LEIMBACH.

Richard Kissling, *Die Erdölindustrie.* Bericht über Ereignisse und Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 659—62. 4/7. Bremen.) BLOCH.

J. Grossmann, *Die Vermeidung schädlicher Abflüsse bei der Herstellung von Ammoniumsulfat.* Die Entleerung der Abwässer von der Ammoniumsulfatfabrikation in Gasanstalten und Kokereien in die Flufsläufe kann unter Umständen schädliche Folgen haben. Dies läfst sich entweder dadurch vermeiden, daſs man die Abflüsse unschädlich macht oder aber ihre B. überhaupt vermeidet. Vf. wählte letzteren Weg. Die Ammoniakfl. wird zuerst mit Wasserdampf destilliert, jedoch ohne Zusatz von Kalk oder anderen alkal. Substanzen. Die resultierende Fl. enthält alle festen NH_4-Salze neben Teerölen, Phenolen und Na-Salzen. Wählt man die zu verkokende Kohle möglichst trocken, so erhält man hierbei gerade soviel W., daſs man die übrigbleibende Fl. nach dem Abkühlen zum groſsen Teil in den Scrubbern verbrauchen kann, bis sie sich zu sehr an NH_4-Salzen angereichert hat. Beim schlieſslichen Eindampfen der Fl. auf ein kleines Volumen kann NH_4Cl durch Kristallisation beim Abkühlen groſsenteils entfernt werden. Die Mutterlauge, die neben Salmiak hauptsächlich Thiosulfat und Thiocyanat enthält, wird mit einer bestimmten Menge H_2SO_4 bei 100° zers. Hierbei wird das Thiocyanat teilweise zers., teilweise destilliert es unzers. über, während bei richtiger Arbeitsweise HCl nicht entwickelt wird. Die Gase liefern beim Überleiten über Kalkstein reines Calciumthiocyanat und gehen schlieſslich zur Entfernung von H_2S- und CN-Verbb. durch ein Gemisch von Eisensalz mit Alkali oder durch Eisenoxydreiniger. Die zurückbleibende Fl. enthält nur noch Ammoniumsulfate u. H_2SO_4, aber kein Thiocyanat mehr und kann im Saturator verbraucht werden. Auch das Ferrocyanid kann gewonnen werden. Schlieſslich zeigt Vf., daſs die Kosten dieses Verf. sich nicht höher stellen als diejenigen des bisher gebräuchlichen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 411—13. 15/5. [19/3.*].) POSNER.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12e. Nr. 172930 vom 23/8. 1904. [11/7. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons.* Die sauerstoffhaltigen Reduktionsprodd. des Anthrachinons (Anthranole, Oxanthranole), sowie der Homologen und der Sulfosäuren dieser Körper reagieren mit den Aldehyden der aromatischen Reihe sowohl, wie mit denen der aliphatischen Reihe, wobei Derivate entstehen, welche keine Oxy-, Di- oder Triphenylmethanderivate sind. Es ergibt sich dies u. a. daraus, dafs sie in Alkalien unl. sind. So gibt *Anthranol* mit *Benzaldehyd* in Ggw. von Schwefelsäure (62° Bé.) eine Verb., die aus A. in hellgelben Kristallnadeln, F. 112—114°, kristallisiert; sie ist indifferent gegen verd. SS. und Alkalien und ist l. in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Die Verb. aus Anthranol und *Paraldehyd* (in Ggw. von Schwefelsäure) bildet ein gelbolives Pulver, dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure rotbraun ist und fluoresziert. Die Verbb. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 172931 vom 5/10. 1904. [25/6. 1906].

Leo Marckwald, Bitterfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässeriger, eventuell salzhaltiger Essigsäure.* Das Verf. zur Gewinnung von *Essigsäure* durch Dest. von wss., eventuell salzhaltiger Essigsäure ist dadurch gekennzeichnet, dafs man die Dest. in Ggw. von mit wss. Essigsäure nicht mischbaren, flüchtigen Fll. ausführt. Besonders haben sich zu diesem Zwecke organische Körper, welche zwischen 130—170° sieden, geeignet. Am geeignetsten ist *Xylol;* man kann aber auch Petroleumdestillate oder Chlorbenzol u. dgl. anwenden.

Die Ausführung des Verf. geschieht derartig, dafs man in die Mischung von essigsaurem Kalk und Schwefelsäure nach Vollendung der Rk. unter Rühren die Dämpfe von Xylol so lange einleitet, als noch Essigsäure übergetrieben wird. Das Destillat wird kondensiert. Man erhält in dieser Weise zwei Schichten, welche einerseits aus einer Mischung von Xylol und Essigsäure und andererseits aus wss. Essigsäure bestehen. Man trennt die Schichten. Die Mischung von Xylol und wss. Essigsäure wird der fraktionierten Dest. unterworfen. Es geschieht dies vorteilhaft in einem Kolonnenapp. in der Art, wie er bei der Rektifikation, bezw. Dephlegmation von A. oder Bzl. benutzt wird. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs zunächst W. und Xylol übergehen. Als niedrigst sd. Gemisch geht eine Mischung von W. und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1 über. Darauf geht eine geringe Menge eines Zwischenlaufes, bestehend aus Xylol, Essigsäure und W., über und dann kommt eine Mischung von Essigsäure und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1. Schliefslich erhält man reines Xylol, welches in den Prozefs zurückkehren kann. Die wss. Essigsäure wird wiederum der fraktionierten Dest. unterworfen, wobei zunächst eine in der wss. Essigsäure gel. geringe Menge Xylol mit W. gemischt übergeht. Bei der weiteren Dest. geht der gröfste Teil des W. über, und es hinterbleibt eine etwa 98—99%ig. Essigsäure. Zu dieser wird das vorher erhaltene Gemisch von Xylol und Essigsäure hinzugegeben, wodurch bei weiterer Dest. die geringe Menge W. mit Xylol abgetrieben wird. Ist dann noch Xylol vorhanden, so geht dieses mit Essigsäure im konstanten Verhältnis gemischt über, und es hinterbleibt reine, völlig wasserfreie Essigsäure.

Kl. 12p. Nr. 172885 vom 15/11. 1904. [28/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171992 vom 14/7. 1904; vgl. C. **1906**. II. 574.)

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Durch Patent 171992 ist ein Verf. zur Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren geschützt, welches darin besteht, daſs man die durch Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen entstehenden Diurethanderivate der Dialkylmalonsäuren durch Einw. von Metallalkoholaten in der Wärme in die zyklischen Verbb. überführt. Es wurde nun weiter gefunden, daſs man Dialkylbarbitursäuren auch erhalten kann, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit alkoh. oder wss. Alkalien oder mit konz. oder rauchender Schwefelsäure erhitzt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonyldiurethan* durch Erhitzen mit alkoh. Alkalien und durch Einw. von rauchender Schwefelsäure sowie die Darst. von *Dipropylbarbitursäure* aus *Dipropylmalonyldiurethan* durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure.

Kl. 12p. Nr. 172886 vom 21/3. 1905. [25/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171992 vom 14/7. 1904; früheres Zus.-Pat. Nr. 172885; s. vorstehend.)

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde weiter gefunden, daſs Dialkylbarbitursäuren auch erhalten werden können, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit Ammoniak oder organischen Basen erhitzt. So entsteht *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonyldiurethan* durch Erhitzen mit wss. oder alkoh. Ammoniak auf 80—110°. In analoger Weise gewinnt man *Dipropylbarbitursäure* aus *Dipropylmalonyldiurethan*.

Kl. 12p. Nr. 172932 vom 31/5. 1905. [7/7. 1906.]

F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat*. Zur Darst. des Doppelsalzes $NaC_7H_7N_4O_2 + NaO \cdot COH + H_2O$ vermischt man die wss. Lsgg. von *Theobrominnatrium* und *Natriumformiat* und verdampft zur Trockne. Das Prod. ist ein weiſses, salzig bitter schmeckendes Pulver, das ll. mit alkal. Rk. in W. und dem Theobromin gegenüber dadurch ausgezeichnet, daſs es nicht giftig ist. Aus seiner wss. Lsg. wird durch Essigsäure Theobromin ausgefällt; im Filtrate ist die Ameisensäure durch Reduktion von Silbernitrat nachweisbar. Das Theobrominnatrium-Natriumformiat soll als Diuretikum Anwendung finden, weil es die bisher für therapeutische Zwecke benutzten Theobromindoppelsalze in der Stärke der diuretischen Wrkg. übertrifft.

Kl. 40a. Nr. 169612 vom 1/1. 1904. [21/4. 1906].

Hermann Mehner, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Gewinnung von Zink und anderen flüchtigen Metallen im Schachtofen*. Das Verf. wird dadurch gekennzeichnet, daſs der Wärmebedarf der Rk. durch Anwendung *überhitzter Schlacke oder überhitzten Metalles*, welche durch einen mit *Kohle* gefüllten *Schachtofen* herabströmen, gedeckt wird. Zwecks Gewinnung von *Zink* z. B. läſst man durch einen Schacht voll glühenden Koks eine zinkhaltige Schlacke herunterflieſsen, welches über die Schmelz- und Reaktionstemperatur erhitzt ist. Die gebildeten Zinkdämpfe werden nach der Verdichtungsanlage geführt, während die Schlacke den Ofen unten verläſst und wieder aufgeheizt und mit Zinkoxyd angereichert wird. Wird h., fl. Eisen als Heizflüssigkeit verwendet, so führt man das Zinkerz zugleich mit der Beschickung des Reduktionsschachtes ein; dabei brauchen sulfidische Erze nicht vorher geröstet zu werden, da das als Heizquelle dienende fl. Eisen das Zink aus den Sulfiden, Silikaten etc. unmittelbar austreibt.

Kl. 40a. Nr. 170566 vom 8/3. 1904. [10/5. 1906].

Albert H. Rasche, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Golderz mittels Cyankaliumlösung unter Anwendung eines Kreislaufes im Laugungsbehälter.* Das neue Kreislaufauslaugeverf. ist dadurch gekennzeichnet, dafs bei ruhender Laugeflüssigkeit nur das feste Gut ununterbrochen gehoben und in entsprechender Verteilung der Oberfläche des Bades wieder zugeführt wird, wobei das Gut bei seiner erneuten Verteilung oberhalb des Bades der Einw. der Luft ausgesetzt wird. Das Verf. wird in einem trichterförmigen Behälter ausgeführt, dessen Wandungen als Filter ausgebildet sind und in dessen Mitte eine in einem Rohrstück rotierende Förderschnecke angeordnet ist, welche das feste Gut vom Boden des Gefäfses nach oben auf einen Gleittisch fördert, von dem es herabfällt u. durch das Bad nach unten gelangt.

Kl. 40a. Nr. 171215 vom 14/5. 1902. [25/5. 1906].

Adolf Savelsberg, Aachen, *Verfahren zum Entschwefeln der rohen Blei-, Silber- und Golderze in der Birne.* Die Verarbeitung der rohen Blei-, Silber- u. Golderze geschieht derart in der Birne, dafs die rohen Erze unter Zuschlag von Kalkstein unmittelbar durch Verblasen verschlackt werden.

Kl. 40a. Nr. 171880 vom 6/4. 1905. [14/6. 1906].

Paul Weiller, Wien, und **Arthur Weiller**, Triest, *Verfahren zur Darstellung von Kupfer aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen durch Reduktion mit Kohle unter Zusatz von Zuschlägen.* Zur Darst. von *Schwarzkupfer* aus den genannten Erzen wird unmittelbar zur gewöhnlichen Beschickung metallisches *Eisen* in solcher Menge zugesetzt, dafs auch das sich verschlackende Kupfer in demselben Prozesse wieder gewonnen wird, indem in der Nähe der Formen, wo das Kupferoxyd beginnt, sich mit der in der Beschickung enthaltenen Kieselsäure zu Silikat zu verschlacken, das geschmolzene Eisen das Kupfer wieder ausfällt.

Kl. 40a. Nr. 171962 vom 3/9. 1905. [28/6. 1906].

Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Fällung von magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlösungen mittels Ätzkalkes.* Ein unmittelbar zur *Zinkdestillation* geeigneter Nd. wird aus magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlagg., wie solche z. B. durch Auslaugen von magnesiumhaltigen Zinkerzen (einschliefslich Haldengut), Hüttenprodd., Kiesabbränden u. dgl. mit Schwefelsäure erhalten werden, und in denen der Magnesiumsulfatgehalt den Zinksulfatgehalt nicht oder nur unwesentlich unterschreitet, erhalten, wenn dieselben mit etwa der Hälfte der dem Gesamtsulfatgehalt entsprechenden Menge *Ätzkalk* bei reichlicher Ggw. von W. behandelt werden. Zur Anreicherung des Zinkgehalts des Nd. kann derselben zur Fällung einer frischen Menge Lag. benutzt werden, wobei sein Gehalt an Magnesiumhydroxyd sich mit dem Zinkgehalt der Lag. umsetzt.

Kl. 40a. Nr. 172128 vom 21/1. 1905. [16/6. 1906].

J. Savelsberg, Papenburg a/Ems, *Verfahren zur Schwefelung von oxydischen Erzen oder dergleichen, insbesondere von Nickel- und Kobalterzen, unter Zuhilfenahme von Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flufsmitteln.* Bisher wurde die Schwefelung genannter Erze durch Niederschmelzen von aus ihnen u. Schwefel hergestellten Briketts im Schachtofen, z. B. zur Gewinnung von *Nickelstein* bewirkt. Das neue Verf. besteht nun darin, dafs das Gemisch aus Erz, Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flufsmittel in einer *Birne* bis zur Sinterung verblasen wird.

Kl. 40a. Nr. 172586 vom 20/5. 1903. [28/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160694 vom 14/8. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 161154; C. **1905**. II. 799.)

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b/Köln, *Verfahren zur Abröstung von Zinkblenden ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff.* Zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 2 des Hauptpat. werden nun als Röstluft zur Abröstung der Zinkblende die h. Abgase von Öfen, in denen andere schwefelhaltige Erze und dergleichen aufser Pyrit oxydiert werden, ganz oder teilweise benutzt.

Kl. 42l. Nr. 170444 vom 6/4. 1904. [3/5. 1906].

Moritz Pitsch u. **Georg Lotterhos**, Berlin, *Vorrichtung zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Fettsäure in Seifen und Seifenlaugen.* Die Vorrichtung dient zur Abscheidung der Fettsäure mittels Säuren u. Wägung des abgeschiedenen Fettsäurepfropfens. Die Vorrichtung besteht aus einem unten geschlossenen Zersetzungsbehälter u. einem beiderseitig offenen, auf den Behälter gut dichtend aufgeschliffenen, abnehmbaren Hals. Der letztere dient zur Aufnahme und Wägung der abgeschiedenen, auscentrifugierten, in Form eines Pfropfen erstarrten Fettsäure.

Kl. 42l. Nr. 172625 vom 3/8. 1904. [27/6. 1906].

Alexander Bayer, Brünn, *Vorrichtung zum dauernden Analysieren von Gasen mittels fester Absorptionskörper, bei welcher zwischen zwei Gasmessern ein Absorptionsgefäfs eingeschaltet wird.* Um die Gase in die Gasmesser mit gleichen Temperaturen eintreten zu lassen, wird in die Gasleitung ein Kühler derart eingeschaltet, dafs sowohl das dem ersten Gasmesser zuzuführende als auch das vom Absorptionsgefäfs zum zweiten Gasmesser strömende Gas diesen Kühler durchströmt. Der zweite Patentanspruch bezieht sich auf eine besondere Konstruktion dieses Kühlers.

Kl. 48a. Nr. 171034 vom 14/2. 1905. [17/5. 1906].

W. Pfanhauser u. **Franz Fischer**, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung eines rostschützenden Überzuges von Zinn oder Zink, besonders auf Eisen und Stahl.* Als Elektrolyt dient ein geschmolzenes Zinn- oder Zinksalz, wodurch es möglich wird, das Niederschlagsmetall mit der Oberfläche des zu überziehenden Eisen- oder Stahlgegenstandes zu legieren und aufserdem, wie bei der Metallplattierung aus wss. Lsg., einen gleichförmigen Nd. zu erhalten, dessen Stärke man leicht variieren, z. B. auf ein Minimum einschränken kann, was bei dem einfachen Eintauchverf. nicht möglich ist.

Kl. 48d. Nr. 170085 vom 20/10. 1903. [9/5. 1906].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen. G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken.* Verss. haben ergeben, dafs bei Innehalten bestimmter Temperaturen beim Glühen und darauffolgenden Abschrecken von Aluminiumlegierungen eine Erhöhung der Festigkeit und der Dehnbarkeit erzielt wird.

Kl. 48d. Nr. 171562 vom 14/10. 1904. [6/6. 1906].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetall.* Wie auf Eisen wirken auch geringe Mengen *Kohlenstoff* härtend auf das Tantalmetall ein; man kann daher *Tantal* durch Ausglühen in Kohlenstoff härten. Ähnlich wirken *Silicium*, *Bor*, ferner Spuren von *Sauerstoff* oder *Wasserstoff*, die vermutlich in Form von Oxyden oder Hydroxyden in dem Metall vorhanden sind; auch Zusätze von *Aluminium*, *Zinn*, *Titan* erzeugen ein hartes Tantalmetall. Die Zusätze dürfen nur äufserst gering, bis zu höchstens 1% sein.

Kl. 48a. Nr. 172139 vom 10/6. 1905. [23/6. 1906].

Renstrom tempered copper company, Seattle, Washington, *Verfahren zum Härten von Kupfer oder dessen Legierungen mittels Kupfersulfat.* Das Härten von Kupfer und dessen Legierungen mittels *Kupfersulfat* geschieht nun in der Weise, daſs das Härtungsmittel in Pulverform dem geschmolzenen Metall zugesetzt u. dieses mit dem Sulfat verrührt und nochmals erhitzt wird, worauf es in Formen gegossen wird. Diese so erhaltenen Formstücke können noch weiter gehärtet werden, indem sie, während sie noch h. und in der Form sind, mit fein gepulvertem Schwefel überstreut werden. Der erstebte Zweck wird noch durch Zusatz eines kühlenden Mittels, z. B. *Kaliumbichromat*, zur Metallschmelze erhöht werden.

Kl. 49i. Nr. 170119 vom 30/1. 1904. [25/4. 1906].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur Herstellung wolframhaltiger Legierungen durch mechanische Fliefsvorgänge.* Um *wolframhaltige* Legierungen, z. B. *Bleilegierungen*, welche sich durch hohes spez. Gewicht auszeichnen und daher zur Herst. von Geschossen geeignet sind, zu erhalten, werden die Komponenten in feinst verteilter Form mechanischen *Fliefsvorgängen* (Pressen, Drücken, Walzen, Ziehen) unterworfen. Die feine Verteilung des Wolframs läſst sich leicht erzielen, indem man *Wolframsäure* mittels Wasserstoffs ohne Schmelzung reduziert; die feine Verteilung der anderen Komponente, beispielsweise des Bleies, wird dadurch erzielt, daſs man sie mit *Quecksilber* legiert und das erhaltene spröde *Amalgam* fein pulverisiert; in diesem Zustande oder schon beim Pulverisieren des Amalgams werden die Komponenten innigst vermischt, worauf die Mischung durch Dest. vom Quecksilber befreit und dann warm oder kalt dem mechanischen Fliefsvorgang unterworfen wird.

Kl. 49f. Nr. 171071 vom 6/10. 1904. [30/5. 1906].

Leonhard Fries, Zürich, *Verfahren zum Löten von Aluminium und aluminiumreichen Legierungen.* Das Löten geschieht in der Weise, daſs an die Lötstellen der beiden zu verlötenden Teile als Löt *Aluminium* selbst oder eine aluminiumreiche Legierung in Form von Draht, Blech oder Pulver gebracht wird, worauf das Lot an den Lötstellen so erhitzt wird, daſs es schmilzt, die zu lötenden Stellen aber nur so heifs werden, daſs unter Zuhilfenahme eines nunmehr zuzusetzenden, tunlichst vorerhitzten, oxydlösenden Flufsmittels, z. B. der *Alkalisalze der Pyroschwefelsäure*, ein Verlöten der beiden Teile stattfindet. An Stelle von besonders zuzusetzendem Aluminium (Pulver, Blech, Draht) können auch die aneinander zu lötenden Stellen selbst das Lot liefern, indem man nur die äufsersten Lötstellen bis zum Flüssigwerden erhitzt, worauf das Verlöten unter Zuhilfenahme der vorgenannten oxydlösenden Flufsmittel erfolgt.

Kl. 53g. Nr. 169880 vom 26/3. 1905. [20/4. 1906].

Franz Lehmann, Göttingen, *Verfahren zum Aufschliefsen holshaltiger Stoffe, wie Stroh, Hols u. dgl. zwecks Herstellung eines Viehfutters.* Um aus den genannten holzhaltigen Stoffen ein leicht verdauliches und schmackhaftes Viehfutter durch Erhitzen unter Druck in Ggw. eines Aufschliefsungsmittels zu erhalten, wird *Ammoniak* als ein solches benutzt, welches nach der Aufschliefsung mittels Dampf wieder ausgetrieben wird. Um eine absolute Entfernung des Ammoniaks zu erzielen, wird die Masse einer Nachbehandlung mit *Ätzkalk* unterworfen, worauf nochmals gedämpft wird.

Kl. 53i. Nr. 170520 vom 24/12. 1904. [8/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Dar-*

stellung von Seidenfibroinpepton. Um das insbesondere subkutan als die Blutgerinnung nicht aufhebendes Nährpräparat zu verwendende *Seidenfibroinpepton* in billigerer Weise, wie bisher darzustellen, wird das Seidenfibroin mit *Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* behandelt und die SS. nach erfolgter Peptonisierung in Form unl. Sulfate oder Phosphate abgetrennt, worauf das in Lsg. zurückbleibende Pepton durch Eindampfen vorteilhaft im Vakuum gewonnen wird. Durch Auflösen in A. oder Aceton kann es noch von geringen Mengen anhaftender anorganischer Salze befreit werden.

Kl. 53k. Nr. 170164 vom 9/6. 1904. [25/4. 1906].

C. Ch. L. G. Budde, Kopenhagen, *Verfahren zum Sterilisieren von flüssigen Nahrungs- und Genufsmitteln mittels Wasserstoffsuperoxyds.* Um die Sterilisierung mittels *Wasserstoffsuperoxyds* zu beschleunigen, wird dasselbe nunmehr im Überschufs den zu sterilisierenden Fll. zugesetzt und nach erfolgter Einw. der Überschufs durch Zugabe eines katalysierenden, in der betreffenden Fl. unl. Stoffes zerstört. Von Fll. kommen Bier, Wein und W. und fl. Nahrungsmittel, als Katalysatoren Kohlenpulver oder Platin u. dgl. im feinverteilten Zustande in Frage.

Kl. 55a. Nr. 172288 vom 13/4. 1905. [19/6. 1906].

Anton Kirner, Admont, Steiermark, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Halbstoff aus Torf.* Um eine zur Halbstoffbildung genügende Zerteilung der Torfteile zu erzielen, wird nun nicht mehr wie bisher ein einziger Zerkleinerungsapparat angewandt, sondern die zerkleinerte, in an sich bekannter Weise durch zwei oder mehrere Sortiersiebe sortierte Torfmasse wird zwischen verschiedenen, der Gröfse der einzelnen Sortierprodukte entsprechend gestellten Walzenpaaren gequetscht, bezw. geschliffen.

Kl. 57b. Nr. 171671 vom 27/2. 1904. [5/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher photographischer Schichten mit Leukokörpern organischer Verbindungen.* Es wurde gefunden, dafs die Leukokörper organ. Farbstoffe, wie die der Di- u. Triaminotriphenylmethangruppe, der Chinolin- u. Akridinreihe u. a., an sich nicht, wie bisher angenommen wurde, lichtempfindlich, sondern völlig gegen Licht beständig sind, dafs aber bei der Belichtung die Farbstoffe gebildet werden, wenn die Leukokörper sich im Gemenge mit solchen Substanzen befinden, welche leicht abspaltbare Stickstoff-Sauerstoff-Gruppen enthalten. Solche sind z. B. die *Salpetersäureester der Kohlehydrate*, wie *Nitrozellulose*, *Pyroxylin* (*Kollodium*), *Nitrosamin*, z. B. das *Methylphenyl-* u. *Diphenylnitrosamin;* zum Entwickeln des Bildes dienen Fll., die die unzersetzte Leukobase, nicht aber den gebildeten Farbstoff l., wie z. B. die *KW-stoffe der Benzolreihe*, *Chlf.*, *Tetrachlorkohlenstoff* u. a. Die Benutzung der genannten Leukokörpergemische empfiehlt sich besonders für die *Dreifarbenphotographie.* Die Lichtempfindlichkeit der Gemische kann noch durch Beigabe geringer Mengen von Sauerstoffüberträgern, z. B. Platinchlorid, Anisöl, Terpentinöl etc., erhöht werden.

Kl. 57b. Nr. 172706 vom 13/9. 1903. [28/6. 1906].

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon-Monplaisier, *Verfahren zum Hervorrufen einer die aktinischen Strahlen ausschliefsenden Färbung des Entwicklerbades für photographische Aufnahmen.* Zweck des Verf. ist die Herst. eines Entwicklerbades mittels eines Farbstoffs, welcher weder die photographische Schicht anfärbt, noch für eine nur geringe Anzahl von Entwicklern, wie das bisher benutzte Phenolphtaleïn (alkal. Entwickler), verwend-

bar ist u. doch das Bad genügend inaktinisch färbt. Dies wird nun durch einen Zusatz eines Gemisches aus einem *pikrinsauren Salz* u. *schwefligsaurem Alkali* zur Entwicklerlösung, welche eine orangerote Farbe erhält, erzielt. Als pikrinsaure Salze kommen *Natrium-* und *Magnesiumpikrat* in Frage, Pikrinsäure ist wegen ihrer geringeren Löslichkeit in W., und weil sie die alkal. Eigenschaft des Bades herabsetzen würde und auch Gelatine und Papier im Gegensatz zu ihren Salzen anfärbt, ausgeschlossen.

Kl. 78c. Nr. 171106 vom 21/5. 1904. [22/5. 1906].

Robert Möller, Hamburg, *Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung.* Zur Beschleunigung der Nitroglycerinabscheidung werden nun dem *Glycerin* oder der *Nitriersäure* vor Beginn der Operation oder dem *Nitriergemisch feste* oder *fl.*, *aliphatische KW-stoffe*, *hochmolekulare Fettsäuren* oder *Fette* bis 0,5% vom Gewichte des verwendeten Glycerins zugesetzt. Bei Zusatz von *Paraffinöl* oder *Vaseline* wird z. B. die Abscheidungszeit auf ein Drittel wie bisher abgekürzt; ebenso schnell wirkt *Lanolin*, *Hammeltalg*, etwas weniger *Stearinsäure*. Beim üblichen Waschen des fertigen Nitroglycerins wird der Zusatzstoff mit fortgeschwemmt.

Kl. 78c. Nr. 172327 vom 28/6. 1900. [8/6. 1906].

G. Roth, Wien, *Neuerung an Sprengstoffen.* Einen gut lagerungsfähigen, kräftigen Sprengstoff soll man durch Vermischen von *Ammoniaksalpeter* u. *Aluminiumpulver* mit oder ohne Beigabe eines Kohlenstoffträgers erhalten; die Zersetzungsgleichungen sind je nachdem:

$$3NH_4NO_3 + 2Al = 3N_2 + 6H_2O + Al_2O_3 \text{ und}$$
$$4NH_4NO_3 + 2Al + C = 4N_2 + 8H_2O + Al_2O_3 + CO.$$

Kl. 78c. Nr. 172499 vom 15/3. 1904. [28/6. 1906].

James Miln Thomson und **William Thomas Thomson**, Waltham Abbey, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose.* Ohne Anwendung bewegter Maschinen, wie Pressen, Walzen, Centrifugen und dergl., geschieht nun die Entfernung der Nitriersäure aus der fertigen Nitrozellulose durch Verdrängen mit *Wasser*, welches so auf die in der S. untergetauchte Nitrozellulose aufgelassen wird, daſs es sich mit den SS. nicht vermischt, letztere vielmehr nur vor sich herschiebt, so daſs sie in konz. Zustande aufgefangen werden können; vor der Aufgabe des W. kann in gleicher Weise auch zunächst eine geringe Menge *Schwefelsäure* vom D. der Nitriersäure aufgegeben werden, um eine Verdünnung des Säurebades und das Rauchen zu verhindern. Das Verf. kann in geeigneten, mit Siebboden, Vorrichtungen zum gleichmäſsigen Zulassen des W., bezw. der Schwefelsäure etc. versehenen Behältern, aber auch in der gewöhnlichen *Nitriercentrifuge* ausgeführt werden.

Kl. 78c. Nr. 172651 vom 26/4. 1905. [23/6. 1906].

Ferdinand Schachtebeck, Förde, *Verfahren zur Herstellung gelatinöser Nitroglycerin-Sprengstoffe.* Um auch feuchte Kollodiumwolle zum *Gelatinieren von Nitroglycerin* verwenden zu können, wird dieselbe mit in W. quellbaren Körpern, wie *Leim*, *Dextrin*, *Stärke* u. dgl. versetzt, welche in kurzer Zeit der Kollodiumwolle das W. entziehen, so daſs dieselbe nun zum Gelatinieren in gleicher Weise wie getrocknete Wolle verwendet werden kann.

Schluſs der Redaktion: den 13. August 1906.

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt,
[68] **BERLIN S. 42,** Gitschinerstr. 44.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.

In unserem Verlage ist erschienen:

Eine neue Indigosynthese,
nebst
einer Übersicht über die bisherigen Indigosynthesen, sowie Indigoschmelzen u. Reinigungsverfahren, unter Berücksichtigung der Patentliteratur
von
Dr. A. Salmony.
1905.
44 Seiten Lexikon-Oktav.
Preis M. 1.50.
Eine sehr wertvolle und trotz des geringen Umfanges sehr inhaltreiche Arbeit.

Dr. Hermann Rohrbeck
Engros! **vorm. J. F. Lehne & Co.,** Export!
BERLIN NW., Karlstr. 29a.
Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.

Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden **Arbeiten von:**
G. A. Hagemann
Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.
Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

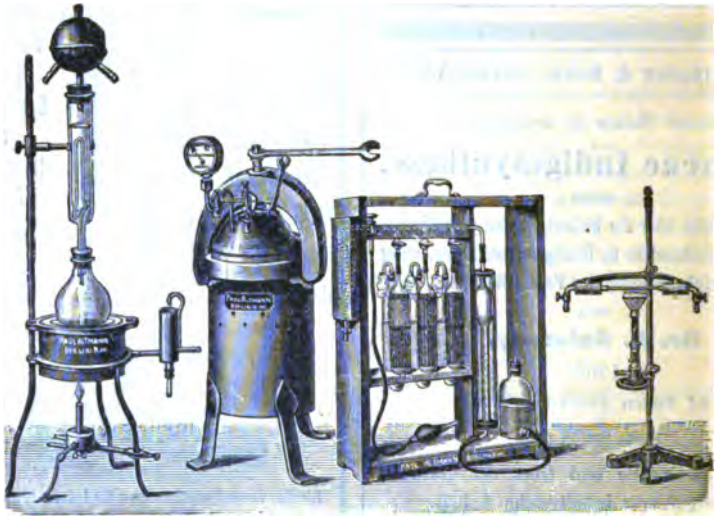
Oeuvres complètes
de
J. C. Galissard de Marignac
publiées par **E. Ador.**
(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)
2 volumes in -4.
I. vol.: LVI et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. vol.: 839 pages avec 7 planches.)
Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[83]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.
77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

Gesucht ein

junger Chemiker

mit Laboratoriumspraxis in der Untersuchung von Speiseölen und Fetten. Offerten gefl. unt. Beifügung von Zeugnisabschriften u. Lebenslauf unt. H. M. 1026 beförd. **Rud. Mosse, Hamburg.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

140 S. gr.-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mark.

Aufnahme von **Anzeigen** jeder Art für sämtliche Zeitungen und Fachzeitschriften des In- und Auslandes zu Original-Preisen bei

Fernsprecher Amt VI 2819. **Pozsonyi & Berger** Berlin S.W. 12, Kochstrasse 3.

Chiffre-Anzeigen diskretest. Bei grösseren Aufträgen Rabatt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 10. S. 841—940.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2. 5. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Fischer (F.) & Röwer, Glashahn mit grofsem Durchlafs 841.
Nalenz (C.), Exsikkator 841.
Reiser, Aufsatz für Bakterienfilter 841.
Swaab (E. J.), Dest. von Äther 841.
Novak, Probenitrierapp. 841.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Werner (A.), Valenzfrage 842.
Losanitsch (S. M.), Grenzen des period. Systems 842.
Zemplén (G.), Oberflächenspannung wssg. Lsgg. 844.
Kohlrausch (F.), Best. einer Kapillarkonst. durch Abtropfen 845.
Lottermoser (A.), Kolloide 845.
Duclaux (J.), Waschen v. kolloid. Ndd. 845.
Sackur (O.), Leitung der Elektrizität in Gasen 846.
Lippmann (G.), Direkte Farbenphotographie 846.

Anorganische Chemie.

Fischer (F.) u. Marx (H.), Nachweis des Ozons 846. — Thermische Bildung von Ozon und NO 846.
Friend (J. A. N.), Rk. zwischen H_2O_2 u. Kaliumpersulfat 847.
Thomas (V.) und Dupuis (P.), Rkk. des fl. Cl 848.
Hermann (W.), Spektroskopie des N 848.
v. Mosengeil (K.), Phosphoreszenz v. N u. Na 848.
Förster (F.), Aktivierung des N 848. — Stickstoffverbrennung 849.
Nernst (W.), Gleichgewicht und Reaktionsgeschwind. beim NO 849.
Klaudy (J.), Überführung nitroser Gase in HNO_3 849.
Erlwein, Darst. von Kalkstickstoff 849.
Schmidt (R.), Spektrum eines neuen Gases in der Atmosphäre 849.
Olszewski (K.), Kritischer Punkt des H 850.
Moissan (H.), Dest. der einfach. Körper 850.
Koenigsberger (J.) u. Reichenheim (O.), Temperaturgesetz der elektr. Leitfähigkeit fester Substanzen 850.
Nakamura (S.), Wrkg. einer Ausdehnung auf die optisch. Konstanten v. Metallen 850.

Tutton (A. E. H.), Ammoniumselenat 851.
Biltz (W.) u. Geibel (W.), Ultramkr. Beobachtungen 851.
Urbain (G.), Seltene Erden 852.
Matignon (C.), Neodymchlorid 852.
Matignon (C.) u. Trannoy (R.), Einw. von NH_3 auf Neodymchlorid 853.
Hönigschmid (O.), Zirkonsilicid u. Titansilicid 853.
Moissan (H.) u. Hönigschmid (O.), Darst. des Th 853.
Pélabon (H.), Schwefel-, Selen- u. Tellurverbb. von Ag 854.
Moir (J.), Thiocarbamid als Lösungsmittel für Au 854.
Zsigmondy (R.), Amikroskop. Goldkeime 854. — Auslösung v. silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloid. Au 855.
Schmidt (E.), Goldchloridchlorwasserstoff 855.
Meyer (F.), Verbb. des NH_3 mit AuCl etc. 856.
Hackspill (L.), Legierungen von Pb u. Ca 856.
Arrivant, Legierungen von Mn u. Mo 857.

Organische Chemie.

Wedekind (E.), Organ. Chemie 857.
Smedley (I.), Einw. von Na auf α,α-Dichlorpropylen 857.
Jackson (H.) u. Laurie (D. N.), Verh. des Acetylens gegen elektr. Entladungen 857. — Verh. von Methylalkohol- und Acetaldehyddämpfen gegen elektr. Entlad. 858.
Lehmann (O.), Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen 858.
Bertrand (G.) und Lanzenberg (A.), Kristallisierter, synthetischer l-Idit 858.
Angelucci (O.), Nitrimine von Scholl 859.
Azzarello (C.), Einw. von Diazomethan auf Äthylen und Diallyl 859.
Blaise (E. E.) und Courtot (A.), Laktonisierung der α-dimethylierten, β,γ-ungesätt. Säuren 859. — Dehydratationen der Alkyloxypivalinsäureester 860.
Emmerling (O.) u. Kristeller (L.), Derivate des Propionylpropionsäureesters 861.
Morse (H. N.), Frazer (J. C. W.) u. Hopkins (B. S.), Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung v. Glucoselsgg. 862.
Morse (H. N.), Frazer (J. C. W.), Hoffmann (E. J.) u. Kennon (W. L.), Osmot. Druck und Gefrierpunktserniedrigung von Rohrzuckerlsgg. 863.
Meisenheimer (J.) und Patzig (E.), Red. aromat. o- und p-Dinitroverbb. 868. — Einführung von Aminogruppen in aromat. Nitrokörper 865.
Meisenheimer (J.) und Schwarz (M.), Aliphat. Polynitroverbb. 867.
Wieland (H.) u. Semper (L.), Benznitrolsäure 869.
Riedel (R.), Löslichkeitsbeeinflussung 869.
Franzen (H.) und Zimmermann (F.), Quartäre Hydrazine 870.
Smiles (S.) u. Le Rossignol (R.), Einw. von SO_2 u. $AlCl_3$ auf aromat. Verbb. 870.
Graebe (C.) und Kraft (H.), Verh. der Sulfosäuren in der Oxydationsschmelze 871.
Gnehm (R.) u. Knecht (O.), Nitrophenolsulfosäuren 872.
Klages (A.) u. Klenk (K.), Phenylallen 873.
Klages (A.), Lauck (E.) und Gieser (K.), Redukt. aromat. Carbinole 874.
Abati (G.), Hydrophtalsäuren 876.
Abati (G.) u. Contaldi (A.), Umwandl. des Dihydrophtalsäureanhydrids durch Wärme. p-Methoxyphenylhydrophtalsäureimide 876.
Aschan (O.), Terpene der finnländ. Fichten- und Tannenharze 877.
Semmler (F. W.) und Rimpel (Ch.), $\Delta^{3(9)}$-Menthen und $\Delta^{2\text{-}3(9)}$-Menthadiëne 877.
Semmler (F. W.), Verh. des Natriumamids gegen cyklische Ketone. Derivate des Fenchons, Kampfenilons 878.
von Baeyer (A.), Anilinfarben 880.
Baesner (C.) u. Gardiol (A.), o-Nitrobenzophenon und seine Reduktionsprodd. 881.
Meldola (R.) und Dale (H. G.), 4-Brom-2-nitro-1(α)-naphtylamin 881.
Oesterle (O. A.), Darst. von Aloeemodin 882.
Perkin jun. (W. H.) und Robinson (R.), Brasilin und Hämatoxylin 882.
Pérard (J.), Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf die Ester der Dialkylaminobenzoylbenzoesäuren 882.
Fransen (H.), μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin 883.
Palazzo (F. C.), Einw. von Hydroxylamin auf Dimethylpyrrondicarbonsäureester 885.
Palazzo (F. C.) u. Salvo (N.), Einw. von Hydroxylamin auf Acetylmalonsäureester 885.
Palazzo (F. C.) u. Carapelle (E.), Einw. von Hydroxylamin auf Diacetylmalonester 885.
Azzarello (E.), Einw. von Hydroxylamin u. α-Benzylhydroxylamin auf Trimethyloxykomensäureester 885.
Fosse (R.) und Robyn (A.), Einführ. der Dinaphtopyryl- und Xanthylradikale in elektronegative Moleküle 885.
Meigen (W.) u. Nottebohm (E.), Brom-p-aminochinolin 886.
Baesner (C.), Georgiew (J.), u. Gardiol (A.), Überführ. von o-Nitro- u. o,p-Dinitrobenzylchlorid in Akridinderivate 887.
Ladenburg (A.), Isoconiin und Synthese des Coniins 888.
Léger (E.), Hordenin 889.
Johnson (T. B.), McCollum (E. V.) und Johns (C. O.), Synthese von Isobarbitursäure und 5-Oxycytosin 889.
Neuberg (C.), Tryptophan 892.

Physiologische Chemie.

Mancini (St.), Die im Organismus an das Nukleoproteïd gebund. Pentosenmenge. Pathogenese der chronischen Pentosurie 892.
Tswett (M.), Chlorophyll 892.
Dunstan (W. R.), Henry (T. A.) u. Auld (S. J. M.), Phaseolunatin im Flachs 893. — Phaseolunatin in Cassava 893.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 10. 5. September.

Apparate.

Fritz Fischer & Röwer, *Neue Glashähne mit grofsem Durchlafs.* Die nach DRP. 174793 hergestellten Glashähne enthalten ein aus 3 miteinander verschmolzenen Teilen bestehendes Küken, dessen Durchlafsöffnung einen Durchmesser von 40 mm hat. (Chem.-Ztg. **30**. 733. 28/7. Stützerbach.) BLOCH.

C. Nalenz, *Exsikkator.* In den Kopf des Exsikkatordeckels ist ein Hohlstopfen mit Griff derart eingeschliffen, dafs der Griff nur wenig aus dem Deckelknopfe hervorragt. Der Eintritt der Luft beim Erkalten erfolgt durch 2 in halber Höhe des Deckelknopfes angebrachten Bohrungen, denen 2 Löcher im Stopfen entsprechen. Der Hahn hindert beim Abnehmen des Deckels nicht u. ist vor Zerstörung durch Abstofsen etc. geschützt. — Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf. (Chem.-Ztg. **30**. 696. 14/8.) BLOCH.

Reiser, *Aufsatz für Bakterienfilter bei kleinen Flüssigkeitsmengen.* Beim Filtrieren kleiner, bakterienhaltiger Flüssigkeitsmengen dauert es, wenn die Filterkerze aus der Fl. ragt, sehr lange, bis die Filtration beendet ist, denn die mit durchgezogene Luft vereitelt die Verminderung des Druckes. Zur Behebung dieses Übelstandes dient ein im Original abgebildeter Aufsatz; um die Kerze ist fest anschliefsend ein Röhrchen mit Glasansatz u. Gummischlauch aufgesetzt, so dafs nur ein kapillarer Zwischenraum bleibt. Saugt man nun am Schlauch, bis die ganze Filterkerze von einem dünnen Flüssigkeitsmantel umgeben ist, und schliefst den Quetschhahn daran, so geht die Filtration ungestört bis zum letzten Tropfen. Unten an der Röhre ist ein Bürstenkranz, der beim Heben und Senken die Kerze vom Bakterienschlamm reinigt. (Chem.-Ztg. **30**. 686. 11/7. Kalk.) BLOCH.

E. J. Swaab, *Destillation von Äther.* Auf den Kolben, aus dem auf dem Wasserbad der Ä. herausdestilliert werden soll, setzt man mittels einfach durchbohrten Korks den Fig. 42 abgebildeten App., so dafs der Ä. durch *A* nach *C* entweichen kann. Hier ist ein Rückflufskühler aufgesetzt, von dem dann der Ä. kondensiert in einen bei *B* ebenfalls mit einfach durchbohrtem Kork angesetzten Kolben tropft. Ein Vorteil des App. ist es, dafs er auf dem Tisch wenig Platz braucht. Er wird von DELIUS & Co., Amsterdam, in den Handel gebracht. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 817—18. 4/8. [26/6.] Amsterdam.) LEIMBACH.

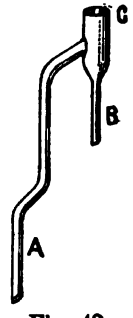


Fig. 42.

Novak, *Probenitrierapparat.* (Vgl. ESCALES, Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 23; C. **1906**. I. 987.) Beschreibung einer Modifikation des SCHLEGELschen App., welche die Waschung des Nitroglycerins im Nitrierapp. selbst gestattet, wo-

durch Verlusten vorgebeugt wird. (Ztschr. f. d. ges. Schieſs- u. Sprengstoffwesen 1. 191—92. 1/6. München.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

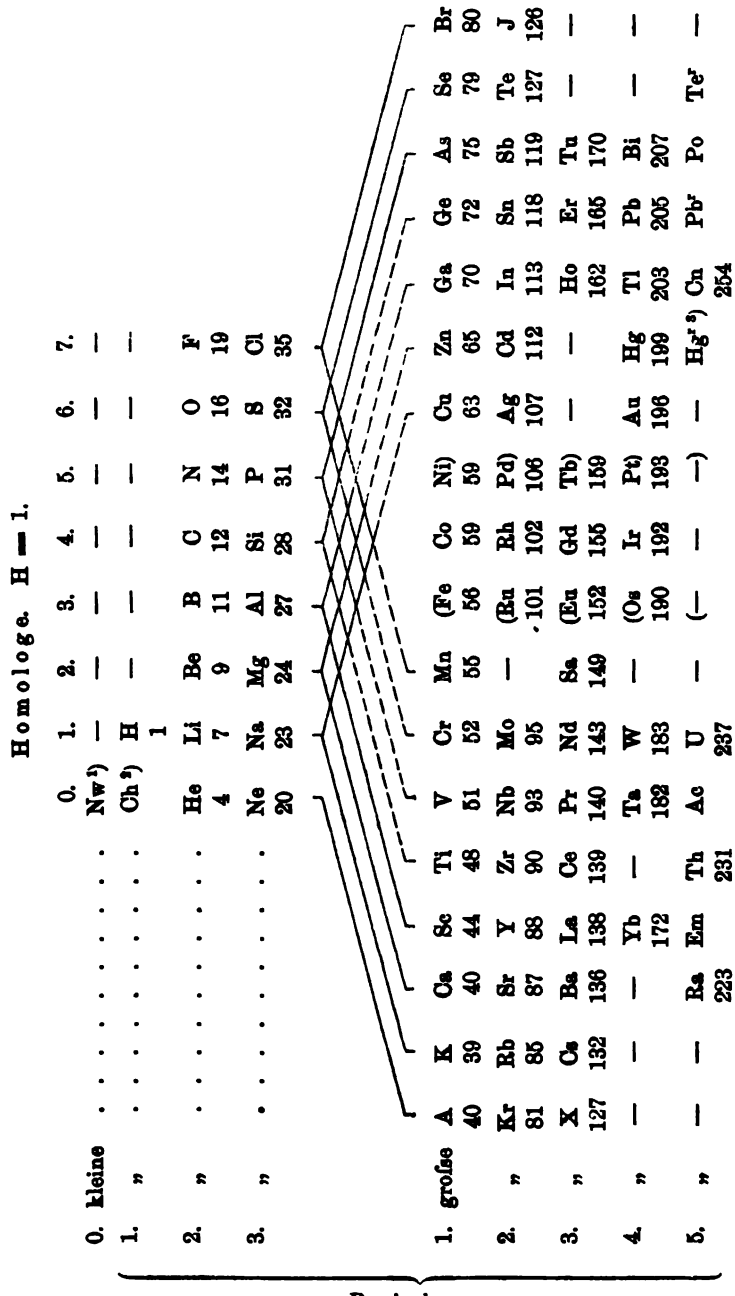
A. Werner, *Zur Valensfrage.* In einem zusammenfassenden Vortrage werden die neueren Ansichten u. Theorien über die Valensfrage erörtert. Neue Annahmen über Supplementärvalenzen im allgemeinen müssen mit den aus den neuen Konstitutionsbildern entwickelten Anschauungen vereinbar sein, was manchmal zu wenig berücksichtigt wird. Die Anschauungen des Vfs. über die Konstitution der Metallammoniake, der Aminsalze u. s. f., sowie die Begriffe der Koordinationszahl, der „indirekten Bindung" u. der „Einlagerungsverbb." werden an einer Reihe von Beispielen erläutert. — Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1345—52. 3/8. [8/6.*] Zürich.) BRILL.

S. M. Losanitsch, *Die Grenzen des periodischen Systems der chemischen Elemente.* (Vortrag vor der serbischen Akademie der Wissenschaften.) Das periodische System nach MENDELEJEW-MEYER hat die Lücke, daſs es in der Richtung der Entwicklung offen ist, seine homologen Reihen sind von keiner Seite begrenzt. Man weiſs nicht, ob es leichtere Atome gibt als die des H u. schwerere als die des U. Nach den Eigenschaften der Emanation schätzt man, daſs die Atome des H ca. 1000 Korpuskeln, die am meisten wiegenden Atome radioaktiver Elemente über eine Viertelmillion haben. Letztere Anhäufungen sind die äuſsersten Grenzen, innerhalb deren die Korpuskeln in Verbindung bleiben können, ihre Atome zerfallen langsam; daraus folgt, daſs gröſsere Anhäufungen von Korpuskeln als die in den Atomen radioaktiver Elemente unmöglich sind. — Die *Emanation* ist eine ganz subtile Materie, ihre Bestandteile sind ganz kleine und verschiedenartige Anhäufungen von Korpuskeln; α-Strahlen sind wahrscheinlich am gröſsten, nähern sich in ihrer Gröſse den Anhäufungen des H, manche übertreffen diese sogar; β-Teile haben etwa tausendmal kleinere Anhäufungen als die des H, γ-Teile sind kleiner als die β-Teile, die Emanation enthält deshalb Elemente sowohl von gröſserem (He), als auch von kleinerem Atomgewicht als H. Stärker positive *radioaktive Elemente* geben neben den α-Strahlen auch β- und γ-Strahlen von sich, die weniger positiven radioaktiven Elemente werfen von den feinen (β- u. γ-) Strahlen um so weniger, je schwächer ihre Positivität ist. Wahrscheinlich sind die radioaktiven Elemente aus der ersten Hälfte der fünften groſsen Periode (Rs, Em, Th, Ac, U) stets, diejenigen aus der zweiten Hälfte (Radiomerkur, Karolinium, Radioblei, Polonium, Radiotellur) dagegen provisorisch aktiv.

Das periodische System muſs das Gesetz der Anhäufung der Korpuskeln in den Atomen einzelner Elemente studieren und so die Regelmäſsigkeiten, in welchen die Atomgewichte der periodischen u. homologen Elemente stehen, aufklären. Vf. stellt das folgende System auf, das dem MENDELEJEWschen nachgeformt ist, welches er der LOTHAR-MEYERschen Anordnung vorzieht (s. die Tabelle auf S. 843).

Perioden 0 und 1 sind vorläufig hypothetisch und für die Elemente der kleinsten, sich vielleicht in der radioaktiven Emanation befindlichen Atome bestimmt. Redner bespricht auch den Platz der seltenen Erden. Vermindert man das Atomgewicht des Berylliums um 1 und vergröſsert das des Stickstoffs um 1, so hat man in den beiden ersten periodischen Reihen an Unterschieden der benachbarten Atomgewichte in ihren periodischen und homologen Richtungen stets 3 u. 1, resp. 16 (Quadrat des ersten Gliedes). Die periodischen Glieder sind wechsel-

weise gerade und ungerade, u. ihr Gerade- und Ungeradesein fällt mit dem Gerade- und Ungeradesein ihrer Valenz zusammen (vgl. S. 844).



¹) Newtonium. — ²) Choronium. — ³) radioaktives.

He 4		Li 7		Be 8 (9)		B 11		C 12		N 15 (14)		O 16		F 19				
	8		1		8		1		8		1		8					
16		16		16		16		16		16		16		16				
Ne 20		Na 23		Mg 24		Al 37		Si 28		P 31		S 32		Cl 35				
	8		1		8		1		8		1		8					

Die geraden Glieder sind ein Prod. des ersten, mit 1, 2, 3 etc. multiplizierten Gliedes. Solche Zahlenregelmäfsigkeiten bestehen wahrscheinlich im ganzen System (auch bei Herabsetzung von Argon auf 36), können aber wegen der Ungenauigkeit der Atomgewichte nicht überall wahrgenommen werden. Zur *Best. der Atomgewichte* müssen Wege eingeschlagen werden, durch welche die infolge homologer Beimengungen entstehenden, heute noch nicht nachweisbaren Fehler vermieden werden; man sollte die Atomgewichte aus den Gewichten der Korpuskel berechnen, wie die Molekulargewichte aus den Atomgewichten, und die Berechnung durch analytische Best. beglaubigen.

Über die *Grenzen des periodischen Systems* äufsert sich Redner folgendermafsen: Das System hat zwei sich kreuzende Reihen von Richtungen, bei denen der Sinn entgegengesetzt ist, periodische Reihen, bei denen die Positivität in der Richtung der Entwicklung abnimmt, u. homologe Reihen, bei denen umgekehrt die Positivität in der Richtung der Entwicklung zunimmt. Alle einzelnen Reihen der beiden Richtungen beginnen mit einem indifferenten Element, und daher sind sowohl periodische, als auch homologe Nullreihen aus lauter indifferenten Elementen zusammengesetzt. Diese beiden sich kreuzenden indifferenten Elemente begrenzen das System auf zwei Seiten. Im Winkel dieser beiden Reihen steht in der ersten Periode an erster Stelle der neutrale Wasserstoff als das erste aktive Element, aus dem sich die beiden aktiven sich kreuzenden Richtungen des Systems entwickeln. Die periodische Reihe des H geht z. B. in die allmählich stärkeren Metalloide über, seine homologe Reihe in die allmählich stärkeren Metalle. Das wiederholt sich bei jedem weiteren periodischen und homologen Glied, und so verbreitet sich die Positivität des Systems vom linken Ende zum rechten, darum nimmt die Zahl der Metalloide in der Richtung der Entwicklung ab, die Zahl der Metalle zu. Wenn in dieser Entwicklung des Systems die Positivität bis an das rechte Ende reicht — was wahrscheinlich bei der vierten grofsen Periode sein wird —, dann wird das Erscheinen der Metalloide aufhören, und die Metalle, indem sie an Gewicht u. Positivität gewinnen, werden radioaktiv werden u. das System so von der Seite schliefsen. Das wird anscheinend in der fünften grofsen Periode erfolgen. Gegenüber der Reihe der indifferenten Elemente, welche die positiven Anfänge der periodischen Reihen begrenzen, steht also die Reihe der negativen Halogenhomologen als Grenzen der Enden der periodischen Reihen; gegenüber der Reihe der die negativen Anfänge der homologen Reihen begrenzenden indifferenten Elemente steht die Reihe der positiven radioaktiven Elemente als Grenzen der Enden der homologen Reihen (vgl. obige Tabelle). (Serb. Akad. der Wissenschaften. Juli 1906. [22/2.* 1905.] Belgrad. 30 SS.; Sep. v. Vf.) BLOCH.

Géza Zemplén, *Über die Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen.* Das Gesetz von EÖTVÖS ist in der Form $F = 2{,}1\,(T'-T)$ nicht brauchbar, weil T' bald oberhalb, bald unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Man benutzt es besser in der Form: Die molekulare Oberflächenenergie homogener Fll. ist auf gleiche Entfernungen von der kritischen Temperatur (T') dieselbe. Man kann Formeln für Gemische u. Lsgg. aufstellen, in der Voraussetzung, dafs beim Lösen oder Mischen keine chemische Wechselwrkg. zwischen den Komponenten auftritt. — Für W. hat man den Associationsgrad bei verschiedenen Temperaturen aus der Oberflächenenergie berechnet. Es ist von Interesse, zu wissen, ob der Lösungs-

vorgang den Associationsgrad ändert, wobei natürlich die Dissociation des Gel. berücksichtigt werden muſs.

Zur Best. der Oberflächenspannung benutzt Vf. die alte Methode von EÖTVÖS (optische Prüfung des Flüssigkeitsmeniskus), nicht die der Kapillarwellen. Doch sammelt sich das W. mit der Zeit auf der obersten Schicht der Lsg. an; daher hat man bisher keine konstanten Daten für die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen erhalten. Durch stetes Abdestillieren der obersten Schicht erhält Vf. konstante Werte. Die Röhren wurden mit W. geeicht. Untersucht werden Lösungen von $AgNO_3$ (0,005—7-n.), *Harnstoff* (0,005—4-n.) und eine 1-n. *NaCl*-Lösung. Die Temperaturgrenzen sind ca. 35 und 95°. Die Temperaturkoeffizienten zeigen, daſs das EÖTVÖSsche Gesetz auf wss. Lsgg. mit derselben Genauigkeit anwendbar ist, wie auf homogene Fll. Bei Elektrolyten stimmen die mit Berücksichtigung der Dissociation berechneten Temperaturkoeffizienten besser untereinander und mit dem Wert 2,1 überein, als die ohne Berücksichtigung der Dissociation berechneten. Z. B. liegen die Schwankungen bei $AgNO_3$-Lsgg. im ersten Fall zwischen 2,02 und 2,30, im zweiten hingegen zwischen 2,00 und 2,50. Eine Änderung des molekularen Associationsgrades des W. bei dem Lösungsvorgang kann nicht gefunden werden. (Ann. der Physik [4] **20**. 783—97. 20/7. [6/6.] Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Friedrich Kohlrausch, *Über die Bestimmung einer Kapillarkonstante durch Abtropfen.* Das Abtropfen von einer benetzten horizontalen Kreisfläche ist von Lord RAYLEIGH experimentell, von LOHNSTEIN theoretisch behandelt worden. Die theoretische Unsicherheit der Methode ist kaum gröſser als die experimentelle. Das Tropfengewicht ist nicht einfach gleich Oberflächenspannung × Umfang. Das Gewicht hängender Maximaltropfen läſst sich theoretisch berechnen, das abfallender ist durch das Gewicht des hängenbleibenden unsicher, das sich nur mit Hilfe empirischer Grundlagen berechnen läſst. Vf. rekapituliert die Arbeit von RAYLEIGH (Philos. Mag. [5] **48**. 321), und zeigt unter welchen Annahmen seine Formeln mit denen LOHNSTEINs zusammenfallen. (Ann. der Physik [4] **20**. 798—806. 20/7. [1/7.] Marburg i/H.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Lottermoser, *Einige Bemerkungen über Kolloide.* Leichtverständliche Erklärung der Begriffe und des Wesens der Kristalloide, Kolloide, Hydrosole, ihrer Erkennung mittels des Ultramikroskopes, ihrer Unterscheidung von wahren Lsgg. und Suspensionen, Schilderung des Einflusses von Elektrolyten auf Suspensionen u. Hydrosole, der Begriffe Hydrogel, Schutzkolloid und Organosol, der Darst. von Metallhydrosolen u. deren Leitendwerden nach KUŽEL. (Chem.-Ztg. **30**. 664—65. 4/7.; Journ. f. Gasbeleucht. **49**. 735—36. Dresden.) BLOCH.

J. Duclaux, *Über das Waschen von kolloidalen Niederschlägen.* Die Schwierigkeit, einen kolloidalen Nd. vollständig auszuwaschen, beruht nicht darauf, daſs die verunreinigende Substanz mit der Hauptmenge des Nd. eine bestimmte Verb. bildet, die durch W. nicht zers. wird, wonach man also bei fortgesetztem Waschen schlieſslich zu einer Verb. von bestimmtem Gehalt an der verunreinigenden Substanz kommen müſste. Vielmehr beruht sie darauf, daſs die Zers. auſserordentlich langsam erfolgt. Das wird an Dialysierverss. mit dem GRAHAMschen *Ferrihydrat*, $Fe_2(OH)_6 \cdot n\,Fe_2Cl_6$, gezeigt. Die Zahl n nimmt beim Dialysieren oder Waschen ständig ab, man kommt aber nicht, wie NICOLARDOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 310; C. **1905**. I. 721) annimmt, schlieſslich zu einer Grenzverb. $Fe_2(OH)_6 \cdot {}^1/_{150}\,Fe_2Cl_6$, sondern n nimmt bei fortgesetzter Dialyse langsam weiter ab. Vf. erhält schlieſslich eine Substanz, für die n ${}^1/_{450}$ ist, aber aus dem Gang der Zahlen

für n und für die Konzentration c an Chlor in der Aufsenfl. schliefst er, dafs die Abnahme von n, wenn auch aufserordentlich langsam, noch weiter gehen dürfte. Es ist unberechtigt, die Existenz von schliefslichen Endverbb. anzunehmen. Das vollständige Auswaschen eines kolloidalen Nd. ist also theoretisch möglich. Da eine Proportionalität zwischen der Menge Verunreinigung, die der Nd. noch enthält, und der Menge, die ein jedesmaliges Waschen entfernt, nicht zu erwarten ist, kann man so den Fortgang der Reinigung des Nd. nicht verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 296—98. [30/7.*].) BRILL.

O. Sackur, *Die Leitung der Elektrisität in Gasen.* Zur Erforschung der neuentdeckten radioaktiven Elemente bedarf die Chemie viel schärferer Hilfsmittel, als sie selbst in der Spektralanalyse besessen. Diese neue Methode besteht in der quantitativen Messung des elektrischen Leitvermögens der Gase, welches diese bei ihrer Bestrahlung durch Radiumstrahlen etc. erhalten. Der Vf. stellt es sich daher zur Aufgabe, den Mechanismus der Elektrisitätsleitung in Gasen und die Theorie der Gasionen ausführlich zu erläutern. (Chem.-Ztg. **30**. 751—53. 4/8.) SACKUR.

G. Lippmann, *Über die verschiedenen Prinzipien, auf welche man die direkte Farbenphotographie gründen kann. Direkte Farbenphotographie mittels der prismatischen Dispersion.* Die prismatische Dispersion, die im Spektroskop benutzt wird, gibt auch eine Lösung des Problems der direkten Farbenphotographie, da dasselbe die einfallenden Strahlen analysiert und auch reversibel die Farben aus den Elementarfarben wieder zusammenzusetzen vermag. Vf. hat ein entsprechendes photographisches Spektroskop konstruiert. Betrachtet man die damit hergestellte Platte durch den App. bei weifsem Licht, so sieht man das Bild mit seinen Farben. Es wird vielleicht möglich sein, das Verf. zu vervollkommnen, so dafs es nicht mehr nötig sein wird, die Platte durch den App. zu betrachten, um die Farben zu sehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 270—72. [30/7.*].) BRILL.

G. Lippmann, *Allgemeine Bemerkungen zur Farbenphotographie mittels Interferenzfarben.* Vf. erweitert die früher gegebene Theorie der Photographie von einfachen und zusammengesetzten Farben auf den allgemeinen Fall von ebenen und sphärischen Wellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 273—74. [30/7.*].) BRILL.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer u. **Hans Marx**, *Über den Nachweis des Ozons mit Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan.* Das mit einer alkoh. Lsg. von Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan getränkte „Tetramethylbasenpapier" (ARNOLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1528; C. **1906**. I. 1727) gibt nur im feuchten Zustand mit O_3 eine Violettfärbung u. mit NO ein strohgelbe Färbung. — Trocknet das Papier während des Vers. ein, so bewirkt auch NO-freies O_3 eine Gelbfärbung. — Gemische von O_3 und NO färben das Reagenspapier schmutzigbraun. — Zum Nachweis *geringer Mengen NO neben* O_3 leitet man den Gasstrom in fl. Luft und trennt die blauen Flocken der Stickoxyde von der O_3-Lsg. durch Filtration. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2555—57. 21/7. [10/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Fischer und **Hans Marx**, *Über die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd in bewegten Gasen.* F. FISCHER u. BRAEHMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 940; C. **1906**. I. 1217) haben gezeigt, dafs das bei hoher Temperatur entstehende O_3 nachgewiesen werden kann, wenn man den Erhitzungsvorgang innerhalb fl. Luft

oder fl. O sich vollziehen läfst, wobei O_3 durch rasche Abkühlung und Lsg. vor dem Zerfall geschützt ist. Die O_3-Bildung ist ein thermischer, nicht photochemischer Vorgang. Die B. von Stickoxyden neben O_3 aus Luft ist abhängig von der Erhitzungs- und Abkühlungsdauer: relativ langes Erhitzen und Abkühlen liefert nur NO, schnelles Erhitzen u. Abkühlen nur O_3, langes Erhitzen u. schnelles Abkühlen beide Gase. — Die Vff. haben versucht, aus gasförmigem O, bezw. aus Luft auf thermischem Wege nach den FISCHER-BRAEHMERschen analogen Verff. O_3 darzustellen, indem sie das bei hoher Temperatur sich bildende O_3 z. B. durch einen raschen Luftstrom rasch abkühlten. — Die in der Literatur enthaltenen Angaben über die thermische O_3-Bildung sind nicht einwandsfrei, da bei Benutzung von KJ-Stärkepapier als Reagens eine Verwechslung von O_3 mit Stickoxyden u. H_2O_2 möglich ist.

I. Verbrennung von H in Luft und O. Auf eine H-Flamme, die aus einer senkrechten, stehenden Quarzkapillare brannte, wurde durch ein gleiches Quarzrohr ein Luftstrom geblasen; die Verbrennungsprodd. passierten eine mit W. gekühlte, mehrfach tubulierte Vorlage (Apparatur vgl. Original) u. wurden nach dem Trocknen mit konz. H_2SO_4 in fl. Luft geleitet. Die wss. Lsg. in der Vorlage gab nach 2-stdg. Durchleiten mit Titansäure die H_2O_2-Rk. Aus der fl. Luft schieden sich weifse Flocken ab, die sich nach dem Filtrieren als *Stickoxyde* erwiesen; der Rückstand der Lsg. in fl. Luft war nach seinem Geruch und der Tetramethylbasenrk. O_3. — Leichter gelang der O_3-Nachweis bei Benutzung von 96%ig. Bombensauerstoff.

II. Der Nachweis des O_3 am glühenden Pt konnte nicht erbracht werden, da gelbglühende Pt-Drähte beim Anblasen mit Luft, bezw. O zerstäubten und durchschmolzen, und das zerstäubende Pt auf das O_3 zerstörend einwirkt (MEISSNER, Abh. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen **1863**; MULDEN und VAN DEN MEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **1**. 167).

III. Ozonbildung beim Anblasen von Nernststiften durch Luft u. O. Normal belastete Nernststifte (0,5 Amp.) wurden mittels einer fischschwanzartig konstruierten Düse mit Luft, Bombensauerstoff u. elektrolytischem Sauerstoff angeblasen. Bei einem Überdruck von ca. 10 mm Hg hinter der Ausströmungsöffnung trat beim Anblasen intensiver Ozongeruch auf; Tetramethylbasenpapier wurde nach 30 Sek. violett gefärbt. Bei einem Überdruck von 0,2—0,4 mm W. gab Luft kein O_3, aber nach 4 Min. die Stickoxydrk.; reiner O zeigte in diesem Falle keine Rk. Durch systematische Unters. des Einflusses der Windgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf haben die Vf. festgestellt, dafs bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 7 m pro Sekunde ein Übergangspunkt liegt, der an der Violettfärbung des Tetramethylbasenpapiers zu erkennen war. Bei einer geringeren Geschwindigkeit als 7 m bildete sich nur Stickoxyd; gröfsere Geschwindigkeiten gaben mit ihrem Anwachsen wachsende Mengen O_3. — IV. Beim Anblasen eines zwischen zwei NERNSTschen Glühstiften brennenden Lichtbogens mit Luft wurde Ozongeruch wahrgenommen; ein Nachweis mittels Tetramethylbasenpapier konnte nicht erbracht werden. Bei diesem Versuche ist die photochemische B. von O_3 nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2557—66. 21/7. [10/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

John Albert Newton Friend, *Eine Studie über die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat.* Es wird gezeigt, dafs Lsgg. von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + K_2S_2O_8 = 2KHSO_4 + O_2$$

reagieren. Die Rk. ist jedoch monomolekular. Dies ist der Fall infolge der B. einer intermediären, sehr unbeständigen Additionsverb., die auch in unreinem Zustande isoliert wurde, aber nicht analysiert werden konnte. H_2SO_4 verzögert die

Rk., ebenso wie die Sulfate von Na, K und Mn. Letzteres Salz zeigt jedoch gegen Ende der Rk. eine schwach beschleunigende Wrk. Kolloidales Platin beschleunigt die Rk., indem das Wasserstoffsuperoxyd rasch zers. wird. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 161. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1092—1101. Juli. Watford. The Grammar School.) POSNER.

V. Thomas u. **P. Dupuis**, *Über einige Reaktionen des flüssigen Chlors.* Jod wird von überschüssigem fl. Chlor in gelbes *Jodtrichlorid*, JCl_3, unl. oder swl. in fl. Chlor, verwandelt. Gewisse Jodide, z. B. PbJ_2, bilden mit fl. Chlor gleichfalls JCl_3 und das betreffende Metallchlorid. — Mit Br reagiert fl. Chlor zunächst unter B. von BrCl, welches unter weiterer Chloraufnahme wahrscheinlich in *Bromtrichlorid*, $BrCl_3$, übergeht. Eine sichere Analyse dieses Körpers, einer bei —75° festen, roten M., die etwas oberhalb dieser Temperatur zu einer hellorangeroten Fl. schm., bei —19° unter Entw. dunkelgrüner Dämpfe sd., war bis jetzt nicht zu erzielen. Bereits unterhalb 0° zers. sich der Körper unter Hinterlassung von BrCl; kühlt man nach Aufhören der Chlorentw. dieses *Bromchlorür* stark ab, so erstarrt es gegen —39° zu einer dunkelroten M. — S reagiert mit dem fl. Chlor erst in der Nähe von dessen Kp., Se u. Te bilden dagegen mit dem fl. Chlor zunächst die Chloride MCl_2, weiterhin die Chloride MCl_4. SO_2 vereinigt sich mit fl. Chlor zu *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2. — Von As, Sb, Bi u. Au reagiert nur As mit dem fl. Chlor, aber erst in der Nähe von dessen Kp.; es bilden sich unter Lichterscheinungen weiße Dämpfe von *Arsentrichlorid*. Au wird von fl. Chlor nur außerordentlich langsam angegriffen unter B. von $AuCl_3$. — Mit *Schwefelkohlenstoff* mischt sich das fl. Chlor in allen Verhältnissen, ohne mit ihm in Rk. zu treten. — $PbCl_2$, $MnCl_2$ u. $KMnO_4$ werden von fl. Chlor auch bei dessen Kp. nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 282—85. [30/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Hermann, *Zur Spektroskopie des Stickstoffs.* (*Dopplereffekt, positive Stickstoffionen.*) Aus der vorwiegend rein physikalischen Arbeit seien folgende Einzelheiten hervorgehoben: Vf. versucht, die Spektrallinien des Stickstoffs zu sortieren. Aus dem Dopplereffekt der Linie 3995,3 berechnet Vf. als Maximalgeschwindigkeit der Kanalstrahlen 263 km, während das einwertige N-Ion bei dem in Frage kommenden Kathodenfall theoretisch eine maximale Geschwindigkeit von 285 km hat. Damit wird die Existenz von positiven Stickstoffionen höchst wahrscheinlich. (Physikalische Ztschr. **7**. 567—69. 15/8. [17/7.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. v. Mosengeil, *Phosphoreszenz von Stickstoff und von Natrium.* P. LEWIS beobachtete (Physikalische Ztschr. **5**. 546; C. **1904**. II. 937) bei Kondensatorenentladungen in einem mit reinem N_2 von einigen mm bis cm gefüllten Rohr langes Nachleuchten. Die Phosphoreszenz schwindet beim elektrolytischen Einführen von Na in das Entladungsgefäß. Reinigt man den Stickstoff in einem Nebengefäß durch Na oder durch Zerstäuben einer drahtförmigen Pt-Kathode vom letzten Rest Sauerstoff, so bleibt das Nachleuchten. Das Na selbst kann der Träger einer Phosphoreszenz werden. (Ann. der Physik [4] **20**. 833—36. 20/7. [30/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Förster, *Was bedeutet Aktivierung des Stickstoffs?* Vf. erläutert an der Hand einiger einfacher Demonstrationsverss., daß der chemisch so inaktive N eine große Affinität zum O besitzt, daß diese gewissermaßen jedoch erst geweckt werden muß. Er bespricht ferner kurz die Wege, die hierzu führen, sowie ihre große wirtschaftliche Bedeutung. (Z. f. Elektroch. **12**. 525—27. 3/8. [21/5.*] Dresden. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

F. Förster, *Über die bisherigen technischen Versuche der Stickstoffverbrennung.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die bisher ausgeführten Verss. und ihre wirtschaftlichen Aussichten werden eingehend besprochen. Die apparativen Anordnungen werden durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Besonders das Verf. von BIRKELAND u. EYDE scheint eine grofse Zukunft vor sich zu haben. (Z. f. Elektroch. **12**. 529—38. 3/8. [21/5.*] Dresden. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

W. Nernst, *Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit beim Stickoxyd.* (Z. f. Elektroch. **12**. 527—29. 3/8. [21/5.*] Berlin. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden. — C. **1906**. II. 89.) SACKUR.

Jos. Klaudy, *Die Frage der technischen Überführung nitroser Gase in Salpetersäure oder salpetersaure Salze.* Es ist schon heute gelungen, nitrose Gase synthetisch darzustellen, bei denen das Kilogramm aktivierter Stickstoff viel billiger ist als in den handelsüblichen Formen. Absorbiert man diese Gase durch H_2SO_4, so kann man ohne Schwierigkeiten den Salpeterverbrauch in der Bleikammer ersetzen. Anders steht es mit ihrer Verwertung zu Düngezwecken und ihrer Verarbeitung zu *Salpetersäure*. Es werden die technisch möglichen Verff. und ihre eventuellen Kosten eingehend diskutiert. Es ergibt sich, dafs die Rentabilität einer solchen neuen Industrie durchaus möglich ist, dafs ihre Verwirklichung jedoch noch erhebliche technische Fortschritte erfordert. (Z. f. Elektroch. **12**. 545—49. 3/8. [21/5.*] Wien. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Erlwein, *Über Darstellung von Kalkstickstoff.* Nach dem Verf. von FRANK und CARO nehmen Erdalkalicarbide bei etwa 1000° Stickstoff auf. Aus BaC_2 entsteht ein Gemenge von Bariumcyanid und -cyanamid, aus CaC_2 reines Ca-Cyanamid. Bei seiner Darst. im Grofsbetrieb benutzt man N, der durch Fraktionierung fl. Luft gewonnen wird. Ist die LINDE-Anlage zu kostspielig, so stellt man ihn durch Überleiten von Luft über glühende Cu-Späne dar. Das Calciumcyanamid kann direkt als Düngemittel Verwendung finden. Beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf wird der gesamte N als *Ammoniak* gewonnen. Die in der Technik bewährten App. werden durch Abbildungen (vgl. Original) erläutert. (Z. f. Elektroch. **12**. 551—54. 3/8. [21/5.*] Berlin. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Rudolf Schmidt, *Spektrum eines neuen, in der Atmosphäre enthaltenen Gases.* Das *Xenon* scheint kein elementares Gas, sondern ein Gemisch solcher zu sein. Vf. untersucht das erste Kondensat von ca. 7000 cbm Luft: nach der Entfernung des O_2 300 ccm, in dem A, Kr u. He nachweisbar sind. Beim Eintauchen in fl. Luft wird ein Teil des Gases fest, wobei fast kein A mit kondensiert wird. Die weitere Fraktionierung geschieht mit Holzkohle: Kondensation in mit fl. Luft gekühlter Kohle, allmähliches Abdestillieren beim Warmwerden und Kondensation in gekühlter Kohle. Beim schwachen Erhitzen der Kohle mit einem Spiritusbrenner entweicht schliefslich ein Gas, dessen ultraviolettes Spektrum Abnormitäten aufweist. Das Spektrum wird in einem Rohr aus Uviolglas mit einem Quarzspektrographen erzeugt, unter Parallelschaltung von Leidener Flaschen. (Zweites Spektrum.) Die von BALY beobachteten, dem Kr und Xe gemeinsamen Linien treten auf keiner Platte intensiver oder vereinzelt hervor. Die meisten Linien können mit Xe-Linien von BALY identifiziert werden, doch fehlen gerade die intensivsten von BALYs Linien, während bei einem Kontrollvers. mit Kr alle Kr-Linien BALYs gefunden werden. Manche Linien, die bei BALY eine ganz geringe Intensität haben, haben auf den Platten des Vfs. die gröfste. Manche Linien sind nicht mit be-

kannten zu identifizieren. Man hat es also hier wahrscheinlich mit dem Spektrum eines bisher unbekannten Gases mit hohem Atomgewicht zu tun. Und der Schluſs liegt nahe, daſs das Xe ein Gasgemisch ist. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 277—82. 30/7. [Juli.] Halle a/S.-Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Olszewski, *Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 193—201. Juni. — C. **1905**. II. 1222.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über die Destillation der einfachen Körper.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 145—81. Juni. — C. **1906**. I. 125. 328. 645. 992. 1405.) DÜSTERBEHN.

Joh. Koenigsberger u. **O. Reichenheim**, *Über ein Temperaturgesetz der elektrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen daraus.* Gut leitende Metallsulfide und Oxyde zeigen dieselbe Art von elektrischem Leitvermögen wie die Metalle. Die schlecht leitenden nähern sich erst mit steigender Temperatur dem Verhalten der Metalle und zeigen dies erst oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze. Man muſs mit sehr sorgfältig ausgesuchten Kristallen arbeiten, gepreſste Pulver sind unzuverlässig.

Gleichstrom und Wechselstrom gaben bis auf $^1/_4$% dieselben Werte; es fehlen also elektrische Polarisation, sowie gröſsere Übergangswiderstände. Die Leitung ist keine elektrolytische. Untersucht werden zwischen ca. —190 u. +250° Eisenglanz mehrerer Provenienzen, Pyrit, Bleiglanz, Markasit u. Graphit. Nach Erreichung eines bestimmten Widerstandes wird der Temperaturkoeffizient nach Zeichen u. Gröſse dem der Metalle gleich. Bei tiefen Temperaturen ist er negativ u. um so gröſser, je höher der Widerstand, resp. je tiefer die Temperatur ist. Eine Anwendung der Elektronentheorie auf die untersuchten Substanzen in der Art, wie sie auf die Metalle angewendet ist, führt zu einer Darst. des Widerstandes als Temperaturfunktion mit Temperaturkoeffizienten von der Gröſsenordnung, wie man sie bei den Metallen hat, und einer einzigen willkürlichen Konstanten (der Dissociationswärme). Bleiglanz verhält sich wie ein Metall (minimale Dissociationswärme); Pyrit und Graphit zeigen kleine Dissociationswärmen. Substanzen, die bei sehr hoher Temperatur noch sehr schlecht leiten, haben dementsprechend sehr groſse Dissociationswärmen. Die Formel der Vff. wird um so besser stimmen, je weiter die Substanz von ihrem F. entfernt ist, für glasartige Substanzen wird sie bei hohen Temperaturen nicht gültig sein.

Die Vff. halten es für wahrscheinlich, daſs alle Metalle bei einer genügend tiefen Temperatur einen negativen Temperaturkoeffizienten haben, wie Graphit bei gewöhnlicher Temperatur, Pyrit unterhalb —30°. Beim Pt und Fe liegen Andeutungen dafür vor. Die schwere Angreifbarkeit der festen Oxyde, Sulfide etc. als Elektroden in Legg. beruht wahrscheinlich darauf, daſs sie nicht in Metall und O-, bezw. S-Ionen zerfallen, sondern daſs bei der Dissociation das Molekül erhalten bleibt. Wenn im kristallisierten Zustand eine elektrolytische Leitung unmöglich ist, und freie positive Elektronen nicht existieren, müssen kristallisierte, elektronegative Elemente Isolatoren sein. Gut leitende Oxyde und Sulfide sind para-, schlecht leitende diamagnetisch. Die Vff. suchen neue Definitionen für die drei Aggregatzustände auf Grund ihrer Befunde zu geben und diskutieren den Zusammenhang zwischen den optischen u. elektrischen Eigenschaften der Metalle, Oxyde und Sulfide. (Physikalische Ztschr. **7**. 570—78. 15/8. [Juli.] Freiburg i/Br. Mathem.-phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Nakamura, *Über die Wirkung einer permanenten mechanischen Ausdehnung auf die optischen Konstanten einiger Metalle.* Vf. arbeitet mit Metallspiegeln nach

der Reflexionsmethode, wobei sich die Schwierigkeit ergibt, daſs der Spiegel schon durch das Polieren leicht Spannungen erhält. Untersucht werden Cu, Ag u. Stahl. Vf. findet an den ungedehnten Spiegeln folgende Absorptionsindizes: Cu 2,815, Ag 11,48, Stahl 1,395 und folgende Brechungsindizes: Cu 0,708, Ag 0,293, Stahl 2,373. Die Brechungsindizes parallel zur Spannungsrichtung sind stets kleiner als senkrecht dazu, für die Absorptionsindizes gilt das entgegengesetzte. Die Änderungsrichtung von n durch die Dehnung ist bei allen 3 Materialien verschieden. Die Änderung ist beim Ag am gröſsten, beim Stahl, der fast bis zur Grenze gespannt war, am kleinsten. Es ist zweifelhaft, ob das Metall durch die Drehung wirklich anisotrop wird, vielleicht sind alle Verschiebungen nur auf Rechnung der Änderung der Politur zu setzen. (Ann. der Physik [4] **20**. 807—32. 20/7. [15/6.] Göttingen. Math.-phys. Lab.) W. A. Roth-Greifswald.

Alfred Edwin Howard Tutton, *Ammoniumselenat und die Frage des Isodimorphismus in der Alkalireihe.* Normales Ammoniumselenat kristallisiert verschieden von den sieben früher (J. Chem. Soc. London **87**. 1188; C. **1905**. II. 668) untersuchten rhombischen normalen Alkalisulfaten u. -selenaten, und zwar in monoklinen Prismen oder Tafeln, welche im Original genau beschrieben werden. Eine rhombische Form des Salzes wurde einmal im Jahre 1862 von v. Lang erhalten, konnte später aber nicht wieder erhalten werden. Dagegen erhielt Vf. rhombische Mischristalle von Ammoniumselenat und -sulfat. Er schlieſst, daſs das Ammoniumselenat dimorph ist, und daſs die ganze Reihe von Sulfaten und Selenaten wahrscheinlich isodimorph ist. Eine Unters. der v. Langschen Originalkristalle ergab, daſs dieselben gröſstenteils tatsächlich rhombisch sind, aber beigemischtes Sulfat enthalten, woraus sich ihre B. erklärt. Die Löslichkeit des Ammoniumselenats in 100 Tln. W. beträgt bei 7° 117 Tle., bei 59° 164 Tle., bei 100° 197 Tle. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 153—54. 16/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1059—83. Juli.) Posner.

Wilhelm Biltz u. **W. Geibel**, *Ultramikroskopische Beobachtungen.* II. Mitteilung. *Zur Charakterisierung anorganischer Kolloide* (cf. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 300; C. **1904**. II. 1367.) Mittels des Ultramikroskops wird die optische Auflösbarkeit von anorganischen Kolloiden untersucht. — *Aluminiumoxyd.* Eine 0,038%-ige wasserklare Lsg. zeigt einen sehr schwachen Lichtkegel, sehr wenige Teilchen. *Chromoxyd.* Kein Kegel, wenige, schwach bewegte Submikronen. — *Zirkonoxyd.* Die konz., sehr schwach getrübte Lsg. gibt ein dunkles Bild mit sehr wenig Teilchen; ebenso *Kieselsäure.* — *Eisenoxyd.* Eine fast klare, 0,073%ige Lsg. zeigt einen an der Grenze der Auflösbarkeit stehenden starken Lichtkegel. Die konz. trüben Lsgg. zeigen intensive Lichtkegel mit unzählbaren, sehr kleinen Teilchen. — *Vanadinpentoxyd* verhält sich ebenso. — *Berliner Blau* wird in optisch völlig leerer Lsg. erhalten. Nach Dialyse, aber auch nach Zusatz von Elektrolyten schwacher Lichtkegel mit äuſserst zahlreichen, sehr feinen Submikronen. — *Wolframblau.* Frisch bereitetes Hydrosol ist optisch leer, alte Präparate zeigen schwache Lichtkegel. — *Molybdänblau.* Die 0,05%ige Lsg. läſst deutlichen Lichtkegel u. wenige Submikronen erkennen. — Allgemein bestehen also die anorganischen kolloidal gelösten Oxyde im Gegensatz zu Metalllsgg. im wesentlichen aus Amikronen.

Goldhydrosole. Die nach verschiedenen Verff. durch Reduktion mit Acetylen, mit Formaldehyd und mit Natriumhydrosulfit hergestellten Lsgg. zeigen in Proben von gleichem Gehalt im wesentlichen dasselbe helle Bild mit äuſserst zahlreichen, je nach der Darst. gelben oder roten Submikronen. Durch Reduktion mit Hydrazin erhält man je nach der Alkalität rot-, blau- und tiefviolette Lsgg., die aber ultramikroskopisch dasselbe Bild zeigen. Mit Acetylen erhält man, wenn reinstes W. verwendet wird, in groſsen Verdünnungen optisch fast leere Lsgg. — *Antimonsulfid.*

Das bis zu einem Gehalt von 0,25% Sb_2S_3 klare Hydrosol wird durch Eintropfen von Brechweinsteinlsg. in H_2S-W. hergestellt und zeigt einen intensiv gefärbten Lichtkegel und sehr zahlreiche Submikronen. Gleich konz. Lsgg. zeigen um so weniger sichtbare Teilchen, je verd. die Ausgangslsg. war, in der die Umsetzung mit H_2S vorgenommen worden war. Die Lsgg. sind also um so homogener, in je geringerer Konzentration sie hergestellt sind. Das „Altern" der Lsgg. ist besonders deutlich bei 0,0002%ig. Lsgg., die aus konz. Stammlsgg. hergestellt sind. — *Arsensulfid.* Es werden nach den Vorschriften von LINDNER u. PICTON (J. Chem. Soc. London **61**. 137) vier verschiedene Lsgg. hergestellt, die sich aber im Gegensatz zu den Angaben dieser Forscher nahezu gleich verhalten. Die Auflösbarkeit wird durch Zusatz von Weinstein oder durch Darst. mittels Dialyse von Sulfosalzlsgg. fast gar nicht beeinflußt, sinkt aber stark mit der Verdünnung der Stammlsg. — Da man durch weitergehende Verdünnung die Teilchengröße verkleinern kann, muß es in immer größerer Verdünnung schließlich möglich sein, molekulare Zerteilung zu erzielen, wenn es auch nach ZSIGMONDY zweifelhaft ist, ob die amikroskopischen Lsgg. wirklich molekulare Teilchen enthalten.

Glycerinhaltige *Cerammoniumnitrat*lsgg. bleiben nach MÜLLER (Z. f. anorg. Ch. **43**. 320; C. **1905**. I. 659) nach Zusatz von NH_3 klar u. scheiden nach Zusatz von W. je nach der Verdünnung mehr oder weniger schnell Oxydhydrat ab. Das wird durch die ultramikroskopische Unters. bestätigt. Die Abscheidung erfolgt stets kontinuierlich, aus verd. Lsgg. in Form von Amikronen, aus konz. Lsgg. teilweise auch in Submikronen. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1906**. 141—56. [12/5.*] Clausthal. Chem. Lab. der Bergakademie.) BRILL.

G. Urbain, *Untersuchungen über die seltenen Erden.* (Fortsetzung von S. 207.) II. Teil. *Die Yttererden.* Vf. verbreitet sich über die Schwierigkeit, die spektroskopischen Beobachtungen (Linien-, Absorptions-, Phosphoreszenzspektrum) richtig zu interpretieren, zumal schon geringe Verunreinigungen durch benachbarte Elemente große Unsicherheiten veranlassen können. Dementsprechend gibt es neben der Reihe von Elementen, deren Existenz nicht zweifelhaft ist, eine ganze Reihe, deren Individualität höchst problematisch ist. Zur Klarheit kann nur die häufige Anwendung der Fraktionier- u. Trennungsmethoden in Verb. mit spektroskopischen Unterss. führen.

Die Unters. des Europiums und seiner Verbb. hat dem Vf. ein großes Material an Zahlen über das Absorptionsspektrum der Salzlsgg. geliefert, die durch Abbildungen der Spektren im Original unterstützt werden. Daraus ist zu entnehmen, daß Eu durch Fraktionierung mit $Mg(NO_3)_2$ in Ggw. isomorpher Bi-Salze nicht zerlegt wird und gleichviel welcher Herkunft (Monazit, Gadolinit, Xenotim, Pechblende) immer dieselben Eigentümlichkeiten aufweist. Seine Salze haben die von DEMARÇAY beobachteten Eigenschaften, sind schwach rosa, in Lsgg. ungefärbt. Das bei mäßiger Temperatur entwässerte Oxyd ist fast weiß, polymerisiert sich bei 1600° und ist dann rosa. Die Verbb. des Eu nähern sich weitgehend denen des Sa und Gd (Bi). (Journal de Chimie Physique **4**. 232—60. 12/7.) MEUSSER.

Camille Matignon, *Das Neodymchlorid.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1901**. II. 618; **1904**. I. 1056. 1191; **1905**. I. 1694; II. 101. 294. 444; **1906**. I. 734.) Nachzutragen ist folgendes. F. des Neodymchlorids, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ 126°. — Die gesättigte Lsg. des Neodymchlorids scheidet auf Zusatz von NH_4Cl-Kristallen Neodymsalz ab; umgekehrt fällt aus einer gesättigten NH_4Cl-Lsg. NH_4Cl aus, wenn man in der Lsg. einige Kristalle von $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ auflöst. — Das in W. unl. *Neodymformiat* ist in einer konz. h. Neodymchloridlsg. wl. — In W. unl. Kobalt-, Nickel- u. Ferrooxalat sind in einer h. Neodymchloridlsg. ll., ersteres mit

indigoblauer Farbe, die in der Kälte in Rosa übergeht; alle 3 Lsgg. scheiden beim Erkalten Nadeln von Oxalochlorid ab.

Das wasserfreie Neodymchlorid ist unl. in Ä., Chlf., den Arsen-, Phosphor-, Schwefel- und Zinnchloriden, in Chinolin, Toluidin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Isobutylamin, Pyrrol, Piperidin, Nikotin, swl. in Anilin, Phenylhydrazin, m-Xylidin, l. in Pyridin bei 15° zu 1,8%; die letztere Lsg. scheidet beim Erhitzen einen rosafarbenen, sich in der Kälte nicht wieder lösenden Nd. ab. Das wasserfreie Neodymchlorid vereinigt sich mit Pyridin zu der *Verb.* $NdCl_3 \cdot 3C_5H_5N$. — Lösungswärme des Neodymchlorids:

$$NdCl_3 \text{ fest} + 6H_2O \text{ fest} = NdCl_3 \cdot 6H_2O \text{ fest} \ldots + 19{,}4 \text{ Kal.}$$

100 g absol. A. lösen bei 20° 44,50 g wasserfreies Neodymchlorid; 100 g Lsg. enthalten 30,77 g. Absol. A. und $NdCl_3$ vereinigen sich zur *Verb.* $NdCl_3 \cdot 3C_2H_5OH$, rosafarbene, durchscheinende, anscheinend orthorhombische, aufserordentlich zerfliefsliche, mkr. Nadeln, die im Vakuum allmählich 2 Mol. A. verlieren und in die beständigere *Verb.* $NdCl_3 \cdot C_2H_5OH$ übergehen. — Na reduziert das $NdCl_3$ leicht zu *Neodymmetall*; letzteres kristallisiert im überschüssigen Na nicht u. behält seinen Metallglanz in O, H u. bei gewöhnlicher Temperatur selbst in fl. NH_3. Die Sulfide des Sn, As und Al setzen sich mit $NdCl_3$ zu *Neodymsulfid* etc. um. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 243—83. Juni.) DÜSTERBEHN.

C. Matignon u. **R. Trannoy**, *Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserfreies Neodymchlorid.* (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 284—88. Juni. — C. **1906**. II. 8.) DÜSTERB.

Otto Hönigschmid, *Über das Zirkonsilicid, $ZrSi_2$, und das Titansilicid, $TiSi_2$.* Beim Erhitzen eines Gemisches von 120 g Kaliumfluorsilikat, 15 g Zirkonkaliumfluorid u. 50 g Al im PERROTschen Ofen u. Behandeln des Reaktionsprod. abwechselnd mit HCl u. Kalilauge erhält man ein Silicid, welches infolge der B. der Legierung $ZrAl_2$ eine geringe Menge Al enthält. Die B. dieser Legierung wird vermieden, wenn man die Silicide auf dem Wege der Aluminothermie darstellt. Zu diesem Zwecke mischt man in einem hessischen Tiegel 200 g Al mit 250 g S, 180 g Sand u. 15 g Titansäure oder 40 g Titankaliumfluorid, bezw. Zirkonkaliumfluorid, bedeckt das Gemisch mit einer dünnen Schicht von Mg u. bringt es zur Entzündung. — *Zirkonsilicid*, $ZrSi_2$, kleine, stahlgraue, anscheinend rhombische Säulen von lebhaftem Metallglanz (Prismawinkel = 53° 30') u. der Härte des Feldspats, D^{22}. 4,88. Luftbeständig, verbrennt in fein pulverisiertem Zustande an der Luft oder im O-Strom mit lebhaftem Glanz, desgl. in Fluor bei mäfsigem Erhitzen, in Chlor oberhalb Rotglut und wird von Brom und Jod bei hoher Temperatur ohne Feuererscheinungen angegriffen. Mineralsäuren, mit Ausnahme von HF, u. 10%ig. Alkalilaugen sind ohne Wrkg. auf das Silicid, ebenso schm. $KHSO_4$. HF löst die Verb. dagegen leicht unter Entw. von H, schm. KOH zers. sie bei mäfsig hoher Temperatur. — *Titansilicid*, $TiSi_2$, kleine, stahlgraue, tetragonale Pyramiden, Härte 4—5, D^{22}. 4,02. Oxydiert sich schwer, selbst in der Flamme des Bunsenbrenners oder im O-Strom, verbrennt in Chlor unterhalb Rotglut, wird von Brom u. Jod bei Rotglut sehr langsam angegriffen. Unl. in Mineralsäuren, mit Ausnahme von HF, langsam l. in 10%ig. Kalilauge. Reagiert mit KOH bei Rotglut lebhaft, mit $KHSO_4$ bei der gleichen Temperatur dagegen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 224—26. [23/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. Moissan u. **Hönigschmid**, *Über die Darstellung des Thoriums.* Aus den Verss. der Vff. geht hervor, dafs die Reduktion der im Zustande gröfster Reinheit dargestellten Halogenverbb. des Thoriums (vgl. MOISSAN u. MARTINSEN, C. r. d.

l'Acad. des sciences **140**. 1510; C. **1905**. II. 206) mittels überschüssigen Na die Darst. eines Metalles mit weniger als 3% Oxyd trotz größter Sorgfalt nicht ermöglicht. Die elektrolytischen Verff. führten wegen der unvermeidlichen Beschädigung der Porzellangefäße zu keinem besseren Resultat, indessen scheint das im Bad enthaltene Oxyd, wie aus dem Aussehen des häufig in gut abgebildeten Kristallen erhaltenen Metalles gefolgert werden kann, sich mechanisch zwischen die Metallteilchen im Augenblick ihrer Abscheidung einzulagern. In einigen vorläufigen Verss. im elektrischen Ofen gelang es den Vff., geringe Mengen von reinem Metall in geschmolzenem Zustande zu erhalten. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 182—92. Juni.) DÜSTERBEHN.

H. Pélabon, *Über Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen von Silber.* Die Schmelzkurven folgender Reihen von Gemischen werden aufgenommen: **Silber und Schwefel**: Die Kurve ist einerseits durch den F. des Ag, 956°, andererseits durch den des Sulfids Ag_2S, 825°, begrenzt. Schwefelreichere Gemische verlieren leicht den Überschuß an S, bevor sie schmelzen. Ein Minimum der Kurve bei 800° entspricht einem eutektischen Gemenge von nahezu derselben Zus. wie Ag_2S. — **Silber und Selen**: Solange das Verhältnis R der Gewichtsmenge Ag zum Gesamtgewicht des Gemenges zwischen 5 u. 60 liegt, bildet die geschmolzene Substanz 2 getrennte homogene Teile; der obere ist reines Se, der untere ein homogenes Gemenge Ag + Se. Das Maximum der Kurve entspricht der Verb. Ag_2Se, die bei 880° schm. Bei 830° schm. ein eutektisches Gemenge von R = 80,5. — **Silber und Tellur**: Die Kurve zeigt ein Maximum bei 955°, das dem F. der Verb. Ag_2Fe entspricht u. 2 Minima bei 345 und 825°, die 2 eutektischen Gemengen entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 294—96. [30/7.*].) BRILL.

James Moir, *Thiocarbamid als Lösungsmittel für Gold.* Durch Auflösen von Gold in einer sauren Lsg. von Thiocarbamid wurden zwei neue Komplexsalze erhalten (vgl. S. 220). Ihre Zus. nähert sich den Formeln $Au_2SO_4 + 6CH_4N_2S$ und $AuCl + 2^2/_3 CH_4N_2S$. Vf. nimmt an, daß die richtigen Formeln $C_6H_{20}N_{12}S_6Au_2SO_4$ und $C_6H_{20}N_{16}S_8Au_2Cl_2$ sind, und daß beide ein komplexes Kation, $C_3H_8N_4S_2\overset{+}{A}u$

$$\left(\text{wahrscheinlich } NH:C(NH_2)S(Au)\cdot\underset{NH_2-CS}{\overset{|}{NH}}\right)$$

enthalten. Das anormale Cuprothiocarbamid hat wahrscheinlich eine ähnliche Konstitution. Das Chlorid ist näher untersucht worden. Es wird durch Kochen mit HCl in die von REYNOLDS beschriebene Verb. $C_3H_8N_4S_2AuCl$ übergeführt. Seine B. aus Aurichlorid und Thiocarbamid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3AuCl_3 + 8CH_4N_2S = C_6H_{20}N_{16}S_8Au_2Cl_2 + 6HCl.$$

Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt es die olivgrüne Goldverb. von RATHKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 307) für die Vf. die Formel $CH_8N_2S_2Au_2$ annimmt. Beim Erhitzen auf 210° entsteht ein brauner Rückstand von der Zus. $Au_2S_2 \cdot 3CH_4N_2S$. $AgNO_3$ liefert $AgCl, Au(OH)_3$ und Silberthiocarbamid. Substituierte Thiocarbamide wirken nicht auf Gold ein. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 164—65. 16/6.) POSNER.

Richard Zsigmondy, *Über amikroskopische Goldkeime. I.* Wird zu einer verd. Lsg. von Goldchlorid gleich nach dem Aufkochen Formaldehyd zugesetzt, so tritt nach 1—5 Minuten langsam unter Trübung Rotfärbung der Fl. ein. Wird aber zu demselben Flüssigkeitsgemisch vorher eine äußerst geringe Menge einer homogenen kolloidalen Goldlsg. hinzugefügt, so tritt die intensive Rotfärbung momentan ein u. man erhält eine klare, kolloidale Goldlsg. mit wenigen Submikronen. Wird bei

einer weiteren Operation eine kleine Menge dieser neuen kolloidalen Goldlsg. statt der ersten homogenen Lsg. zum Reduktionsgemisch hinzugefügt, so erhält man durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen stufenweise immer gröbere Goldzerteilungen, schliefslich dicht getrübte Lsgg. — Die elementaren Goldteilchen einer kolloidalen Goldlsg. haben also die Fähigkeit, in kristalloiden, goldhaltigen Reduktionsgemischen, aus denen sich nach einiger Zeit von selbst Gold ausscheiden würde, zu grofsen Goldteilchen heranzuwachsen: Die B. kolloidalen Goldes durch Reduktion wird durch die elementaren Goldteilchen, die sich wie kleine Kristallisationscentren verhalten, stark katalytisch beschleunigt. Aus der Analogie mit den Vorgängen bei der Darst. von Goldrubinglas läfst sich schliefsen, dafs die mit Formaldehyd versetzten Lsgg. der Goldverbb. übersättigte, kristalloide Lsgg. von metallischem Gold in äufserst geringer Konzentration sind, die durch die elementaren Goldteilchen, die als Kristallkeime wirken, ausgelöst werden.

Durch Auszählen der in die übersättigte Lsg. eingesäten, anfänglich unsichtbaren, dann aber grofsen Teilchen kann man die Anzahl u. Gröfse der Amikronen bestimmen. Vorläufige Verss. ergeben für die Masse der Goldkeime 1 bis 5×10^{-16} mg und eine Lineardimension von 1,7—3 $\mu\mu$. (Z. f. physik. Ch. **56**. 65 bis 76. 17/7. [31/3.] Jena) BRILL.

Richard Zsigmondy, *Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold II.* (vgl. vorst. Ref.) Die ultramikroskopischen Goldteilchen, die Übersättigung in goldhaltigen Reduktionsgemischen auslösen, wirken analog so in silberhaltigen Reduktionsgemischen, wo sie als Kristallkeime unter Abscheidung von *metallischem Ag* heranwachsen. Das reduzierte Ag scheidet sich an den Goldteilchen ab, die so ihre M., wie sich ultramikroskopisch zeigen läfst, vergröfsern. Während die in einer Au-Lsg. heranwachsenden Goldteilchen, solange sie klein sind, grünes Licht abbeugen und die Fl. rot färben, beugen die in einer Ag-Lsg. heranwachsenden kleinen Ag-Teilchen blaues Licht ab und färben die Fl. gelb. Die Farbe der Hydrosole von Ag u. Au in feiner Zerteilung hängt also nicht so sehr von der Teilchengröfse als von der Natur der zerteilten Substanz ab.

Kolloidale Goldlsgg. bestimmten Prozentgehalts, mit verschiedenster Teilchengröfse zwischen 1—30 $\mu\mu$ sind annähernd gleich stark gefärbt, sofern man Fll. von annähernd gleicher Farbennuance miteinander vergleicht. (Z. f. physik. Ch. **56**. 77—82. 17/7. [März.] Jena.) BRILL.

Ernst Schmidt, *Über Goldchloridchlorwasserstoff.* Während nach WEBER (Jahresber. **1867**. 314) u. SCHOTTLÄNDER (LIEBIGs Ann. **217**. 312) Goldchloridchlorwasserstoff, $AuCl_3 + HCl$, bezw. Aurichloridchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, mit $3H_2O$ kristallisieren soll, schrieb ihr THOMSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1633; **16**. 1586) die Formel $HAuCl_4 + 4H_2O$ zu und nahm an, dafs die Verb. bei längerer Aufbewahrung in trockner Luft 1 Mol. Kristallwasser verlieren kann. Um zwischen beiden Formeln zu entscheiden, untersuchte Vf. Goldchloridchlorwasserstoff, welchen er teils selbst aus reinstem Feingold in Form dicker, durchsichtiger Tafeln darstellte, teils aus renommierten Fabriken bezog. Die über Ätzkalk aufbewahrten Proben verloren anfangs binnen 15 Stunden ca. $1^1/_2$% an Gewicht und lieferten dann bei der Analyse stets Zahlen, welche nur auf die Formel $HAuCl + 3H_2O$ stimmen. Der anfängliche Gewichtsverlust, der 2% nie erreichte, während er bei Abgabe von 1 Mol. H_2O 4,37% hätte betragen müssen, dürfte auf hygroskopische Feuchtigkeit zurückzuführen sein. — In jüngster Zeit erhielt Vf. bei langsamem Verdunsten der wss. Lsg. aufser obigen, im Exsikkator durchsichtig bleibenden Tafeln beim plötzlichen Erstarren der Lsg. auch dünne blättrige Kristalle, die im Exsikkator undurchsichtig wurden u. in 3 Tagen 5,1% an Gewicht verloren. Viel-

leicht kann die Verb. unter besonderen Bedingungen auch mit 4 Mol. H_2O kristallisieren. (Apoth.-Ztg. **21**. 661—62. 8/8. Marburg. Pharmaz.-Chem. Inst. der Univ.) HAHN.

Fernand Meyer, *Verbindungen des Ammoniaks mit Goldchlorür, -bromür und -jodür.* Bringt man fl. NH_3 mit trockenem AuJ zusammen, so bildet sich eine weiße, in der Fl. wl. Paste. Nach Entfernung des überschüssigen NH_3 hinterbleiben bei —28° weiße Kristalle von der Zus. $AuJ \cdot 6NH_3$. Die gleiche Verb., aber in amorpher Form entsteht, wenn man, die Verflüssigung des NH_3 vermeidend, letzteres in der Nähe der Bildungstemperatur der Verb. auf das AuJ einwirken läßt. Der Dissociationsdruck der Verb. beträgt bei 28° 76 cm Hg. Zwischen —28 und —15° verliert die Verb. 2 Mol., bei —10° ein weiteres, bei +20° 2 weitere Mol. NH_3. Die zurückbleibende Verb. $AuJ \cdot NH_3$, deren Dissociationsdruck bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich Null ist, bildet sich auch beim Überleiten eines NH_3-Stromes über AuJ. Weißes, sehr feines Pulver, verliert beim Erhitzen sein NH_3 und fast gleichzeitig sein Jod, wird durch W. oder feuchte Luft in Au und NH_4J zerlegt, durch verd. SS. in AuJ und das betreffende Ammoniumsalz gespalten, durch Königswasser gel., durch KOH in ein schwarzes, in einer Flamme unter Zischen verbrennendes Pulver verwandelt.

Wird NH_3 über AuBr verflüssigt, so zers. sich letztere Verb. selbst bei —40° teilweise in Au und NH_4Br. Wird NH_3-Gas über AuBr geleitet, so bildet sich unter starker Wärmeentw. Au, NH_4Br und N. Hält man jedoch die Temperatur des AuBr während des Überleitens eines langsamen NH_3-Stromes auf +18°, so fixiert es 2 Mol. NH_3. Diese Verb. $AuBr \cdot 2NH_3$ ist ein sehr feines, weißes Pulver, welches durch W., feuchte Luft und Hitze zersetzt, durch Königswasser gel. und durch HCl in NH_4Cl und ein Gemisch von Aurihaloidsäuren verwandelt wird.

Mit AuCl verbindet sich das NH_3 bei —28° zu der Verb. $AuCl \cdot 12NH_3$, die bei steigender Temperatur nach und nach 9 Mol. NH_3 abgibt. Die zurückbleibende Verb. $AuCl \cdot 3NH_3$, ein weißes Pulver, ist bis 180° beständig, worauf sie sich in Au und NH_4Cl zers. Verd. SS. verwandeln die Verb. in das entsprechende Ammoniumsalz und einen weißen, käsigen, dem AgCl ähnlichen, in HCl jedoch wl., gegen W. unbeständigen Körper. W. zers. die Verb. $AuCl \cdot 3NH_3$, Königswasser löst sie, KOH reagiert mit ihr unter Entw. von NH_3 und B. einer braunen, verpuffenden Goldverb., kons. H_2SO_4 löst sie anfangs, um kurz darauf Au abzuscheiden. Durch Überleiten von NH_3 über AuCl läßt sich die Verb. $AuCl \cdot 3NH_3$ nicht darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 280—82. [30/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. Hackspill, *Über die Legierungen von Blei und Calcium.* Trägt man in geschmolzenes $PbCl_2$ kleine Stückchen von metallischem Ca ein, so tritt eine explosionsartige Rk. ein. Arbeitet man aber in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 89; C. **1906**. I. 438) angegebenen Weise in einem mit MgO ausgefütterten, durch Schraubdeckel verschlossenen, eisernen Tiegel, so erhält man aus 100 g $PbCl_2$ und 40 g Ca 30 g einer Blei-Calcium-Legierung mit 21% Ca, die von einer schwammigen M. aus Calciumchlorid, -oxyd und -nitrid bedeckt ist. Für die Darst. calciumreicherer Legierungen ist dieses Verf. nicht geeignet; hierfür ist die Elektrolyse unter Verwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei bis jetzt der beste Weg. Die Blei-Calcium-Legierungen sind härter als Blei und weniger leicht hämmerbar als dieses; ihre Schnittfläche ist glänzend, wird aber an der Luft rasch matt. Beim Erhitzen an der Luft bedecken sich die Legierungen mit einer Schicht von Calciumoxyd und -nitrid. W. greift die Legierungen in der Kälte langsam, in der Siedehitze rasch an unter B. von Kalk und pulverförmigem Blei, HNO_3 verwandelt sie rasch in Nitrat, H_2SO_4 und HCl wirken dagegen weit langsamer ein.

Wird die Legierung mit 21% Ca im Vakuum auf 900—1000° erhitzt, so ist nach 20 Minuten eine Zunahme des Ca-Gehaltes kaum eingetreten. Setzt man der Legierung jedoch zuvor die doppelte Menge Pb zu und erhitzt 30 g des Gemisches sodann 1½ Stunden im Vakuum auf 950—1100°, so erhält man eine homogene, kristallinische Legierung von der Zus. Pb_3Ca_2, F. 775°, D^{19}. 7,6. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 227—29. [23/7.*].) DÜSTERBEHN.

Arrivant, *Über die Mangan-Molybdän-Legierungen.* Durch direktes Zusammenschmelzen der beiden Metalle im H-Strom oder durch Reduktion der Oxyde Mn_3O_4 und MoO_3 mittels Al hat Vf. eine Reihe von Legierungen dargestellt, welche zwischen 12,25 und 29,64% Mo enthielten. Diese Legierungen bilden homogene, brüchige, harte MM., die zum Teil Glas ritzen, luftbeständig und nicht magnetisch sind. Von verd. und konz. HNO_3, kons. sd. H_2SO_4, HF, HCl, $KHSO_4$, KNO_3, Alkalicarbonaten werden die Legierungen vollständig gel., bezw. aufgeschlossen, von k. verd. Essigsäure und verd. alkoh. Ammoniumacetatlsg. dagegen nur unvollständig gel. So hinterlassen die Legierungen mit 12,25—18,75% Mo bei der Einw. von k. verd. Essigsäure oder verd. alkoh. Ammoniumacetatlsg. die *Legierung* Mn_6Mo, aus glänzenden Blättchen bestehendes Kristallpulver, D^0. 7,28, diejenigen mit 22,85 bis 29,64% Mo die *Legierung* Mn_4Mo, aus glänzenden Körnern bestehendes Kristallpulver, D^0. 7,85. Chlor reagiert auf diese beiden Legierungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur, gegen 300° unter Glüherscheinungen. Die Einw. des W. beginnt bei 250° und ist bei Rotglut eine vollständige. Starke SS. greifen die beiden Legierungen energisch an, verd. Essigsäure ist wirkungslos, genügend konz. sd. Essigsäure wirkt auf Mn_6Mo langsam ein, Alkalinitrate, -carbonate und -disulfate zers. die beiden Körper bei Rotglut, $KClO_3$ reagiert mit ihnen fast explosionsartig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 285—87. [30/7.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Wedekind, *Organische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1249—60. 13/7. 1293—1302. 20/7. Tübingen.) BLOCH.

Ida Smedley, *Einwirkung von Natrium auf α,α-Dichlorpropylen.* VAN ROMBURGH u. VAN DORSSEN (Proc. K. Acad. Wetensch. Amsterdam **8**. 565) haben gezeigt, daſs das einfachste *Hexatriën*, $CH_2:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$, durch Erhitzen von s-Divinylglykoldiformiat synthetisch erhalten wird. Verfasserin hat versucht, eine Reihe von Hexatriënen aus α,α-Dichlorpropylen und seinen Homologen zu gewinnen. Nach den Angaben von HÜBNER u. GENTHER (LIEBIGs Ann. **114**. 36) ist α,α-Dichlorpropylen gegen Natrium beständig. Verfasserin findet jedoch, daſs bei tagelangem Erhitzen dieser Substanz in Petroleum (Kp. 100—110°) mit Kalium oder Natrium Rk. eintritt. Bei der Fraktionierung erhält man zwei Fraktionen, deren erste (Kp. 60°) *Diallyl* ist, während die zweite (Kp. 80°) anscheinend mit dem eingangs erwähnten Hexatriën identisch ist. Auſserdem scheidet sich ein in Petroleum unl. braunes, amorphes Prod. ab. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 158—59. 16/6.) POSNER.

Herbert Jackson u. **Dudley Northall Laurie**, *Das Verhalten des Acetylens gegen elektrische Entladungen von hoher Frequens.* Die Vff. haben die von einem von ihnen vor mehreren Jahren beobachtete Umsetzung des *Acetylens* unter dem Einfluſs elektrischer Entladungen von hoher Frequenz näher untersucht. Es entsteht eine halbfeste, braune Substanz, welche an der Luft zu einem harten, wl., festen Körper wird. Wenn man sekundäre Rkk. infolge zu langer Einw. der Ent-

ladungen vermeidet, hat die Verb. die gleiche Zus. wie Acetylen, ist also ein Polymeres. Die Verb. absorbiert leicht bis gegen 8% Sauerstoff. Erhitzt man sie unter Ausschluſs von Luft, so destilliert ein Öl, und eine kleine Menge eines Gases wird entwickelt, das hauptsächlich aus Methan und Wasserstoff besteht. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 155. 16/6.) POSNER.

Herbert Jackson und **Dudley Northall Laurie**, *Das Verhalten von Methylalkohol- und Acetaldehyddämpfen gegen elektrische Entladungen von hoher Frequenz.* Die Vff. finden, daſs unter dem Einfluſs von Entladungen von sehr kurzer Dauer die erste Umsetzung von Methylalkoholdampf in der B. von Kohlenoxyd u. Wasserstoff besteht. Beim Acetaldehyd zerfällt der gröſste Teil des Dampfes in Methan und Kohlenoxyd, gleichzeitig entstehen aber auch in kleinerer Menge Acetylen u. W. Diese beiden Rkk. sind umkehrbar, letztere leichter als erstere. Die Vff. schlieſsen aus ihren bisherigen Verss., daſs bei den Paraffinderivaten die ungesättigten Körper meist Polymere liefern, während gesättigte Verbb. in Substanzen von einfacherer Struktur zerfallen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 156. 16/6.) POSNER.

O. Lehmann, *Die Farbenerscheinungen bei flieſsenden Kristallen.* Vf. sucht die prächtigen, an Beugungsgitter erinnernden Farbenerscheinungen zu erklären, die manche *Cholesterinverbb.* zwischen gekreuzten Nikols zeigen. Es handelt sich um die Umwandlung einer flieſsend-kristallinischen Modifikation in eine andere. Die Moleküle der verschiedenen Modifikationen sind nicht verschieden zusammengelagert, sondern in sich verschieden. Die Erstarrung ist die Kristallisation der festen Modifikation aus der Schmelze, der Lsg.; die Anomalien beim Kristallisieren wären leicht zu erklären, wenn man die Konzentration der „Lsg." kännte. — Die Vorgänge beim *Cholesterylcaprinat* werden genau beschrieben: Beim Abkühlen der Schmelze entsteht ein hellblaugrauer Schimmer, wenn die eine flieſsend-kristallinische Modifikation auftritt, er verschwindet, aber beim weiteren Abkühlen tretes namentlich wenn das Präparat scheinbar homogen, „pseudoisotrop" geworden ist, satte Farben auf. Die erste Modifikation ist schwach doppelbrechend und leicht flieſsend, die Kristallindividuen sind sehr klein; die zweite ist stark doppelbrechend u. zeigt gröſsere Kristalle; sie ist etwas weniger leicht fl. Die zweite Modifikation war vorher in der ersten gel. Die optischen Erscheinungen zu berechnen, ist zurzeit nicht möglich. Zusätze stören das Konzentrationsgleichgewicht der beiden Modifikationen; die Umwandlung findet erst statt, wenn die erste Modifikation mehr von der zweiten enthält. Daher wird die Reihe der aufeinanderfolgenden Farben noch gröſser. Die Erscheinungen beim Zusatz von p-Azoxyphenetol werden ausführlich behandelt.

Beim *Isovalerat* sind die Erscheinungen ähnlich, aber nicht so deutlich, weil die Modifikationen weniger stabil sind. Beim *Caprylat* und *Isobutyrat* sind die Erscheinungen verwischt. Beim *Normalvalerat* kann man unter besonderen Bedingungen zwei Modifikationen erhalten. Beim *Acetat* und *Propionat* sind die Erscheinungen wieder verwischt. Komplizierte Bilder gibt ein Gemisch von *Benzoat* mit p-Azoxyphenetol. Andere zeigen wohl Andeutungen von zwei Modifikationen; dieselben sind aber nicht zu fassen. — In einer Anmerkung (S. 578) setzt sich der Vf. mit OSTWALD und anderen über den Begriff „Lösung" auseinander. (Physikalische Ztschr. **7**. 578—84. 15/8. [15/7.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gabriel Bertrand und **A. Lanzenberg**, *Über den kristallisierten, synthetischen l-Idit.* (Vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 802. 983; C. 1905. I. 13. 218.) Zur Darst. des l-Idits verfuhren Vff. nach den Angaben von E. FISCHER und FAY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1975; C. **95**. II. 759) mit der Abänderung,

daſs sie sich nach der Umwandlung der Xylose in ein Gemisch von l-Gulon- und l-Idonsäure damit begnügten, das Gulonsäurelakton kristallinisch abzuscheiden und die Mutterlauge sodann direkt mit Na-Amalgam behandelten. Unter diesen Bedingungen ist das l-Idit von einer geringen Menge l-Sorbit begleitet, die sich durch Überführung in die Benzacetalverb. zum Teil entfernen läſst. Die jetzt noch verbleibende Sorbitmenge stört die Kristallisation des l-Idits nicht mehr; eingeleitet wird dieselbe durch Impfen der übersättigten alkoh. Lsg. des l-Idits mit einem Kristall von d-Idit. Aus 300 g Xylose erhielten Vff. auf diese Weise 28 g reinen l-Idit. Der l-Idit gleicht völlig seinem optischen Antipoden; klinorhombische Prismen von zuckerartigem Geschmack, F. 73,5°, $[\alpha]_D^{20}$ in 10%ig. wss. Lsg. = +3,5°. *Hexaacetylderivat*, hexagonale Blättchen, F. 121,5°, $[\alpha]_D^{20}$ in 5%ig. Chlf.-Lsg. = +25,33°. *Triformalverb.*, $C_9H_{14}O_6$, durch Erhitzen von 2 g Idit mit 2,5 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. und 5 ccm rauchender HCl im Rohr auf 100°, Nadeln, fast unl. in A., völlig unl. in Chlf., l. in Eg. bei gewöhnlicher Temperatur zu ca. 0,2%, $[\alpha]_D$ entgegen den Angaben von DE BRUYN und VAN EKENSTEIN nahe bei −30°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 291—94. [30/7.*].) DÜSTERBEHN.

O. Angeluoci, *Über die Konstitution der „Nitrimine" von Scholl.* Vf. weist darauf hin, daſs seine Arbeiten von SCHOLL (LIEBIGS Ann. **345**. 363; C. **1906**. I. 1777) nicht genügend berücksichtigt worden sind. Wenn letzterer behauptet, daſs die Nitrimine (Nitroverbb.) mit Aminen nach der Gleichung:

$$:C:NNO_2 + H_2NR = :C:NR + H_2NO_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$$

reagieren, ohne experimentelle Beweise für eine derartige höchst wichtige Rk. zu erbringen, so erinnert Vf. an seine früheren Verss. (L'Orosi **26**; C. **1904**. I. 727) mit Kampfernitrimin, das in der Kälte mit Methylamin H_2O u. N_2O ergibt. Diese Verbb. können nicht durch Zers. des Nitramids entstehen, da dieses unter derartigen Versuchsbedingungen stabil ist. Entgegen SCHOLL gibt Pernitrosokampfer auch unter den von diesem gewählten Bedingungen durchaus nicht die LIEBERMANNsche Rk. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 627—28. 18/7. Rom. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Azzarello, *Einwirkung von Diazomethan auf Äthylen und auf Diallyl.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 618—20. — C. **1905**. II. 1236.) ROTH-Cöthen.

E. E. Blaise und **A. Courtot**, *Über die Laktonisierung der α-dimethylierten, β,γ-ungesättigten Säuren.* Die α-dimethylierten β,γ-ungesättigten SS. lassen sich in Bezug auf ihre Laktonisierung in 3 Gruppen einteilen. Die SS. vom Typus $R\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, z. B. die Dimethylpropenylessigsäure, gehen unter dem Einfluſs von H_2SO_4 sehr leicht in ein Lakton über. Die SS. vom Typus $CH_2:CR\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$ (R bedeutet in beiden Fällen ein einwertiges, acyklisches Radikal), z. B. Dimethylvinylessigsäure und Dimethylisopropenylessigsäure, regenerieren bei der Einw. von H_2SO_4 zunächst unter Fixierung einer OH-Gruppe in der β-Stellung zur Carboxylgruppe die Alkyloxypivalinsäuren, aus denen sie hervorgegangen sind, um dann unter Verlust von CO_2 und H_2O in einen ungesättigten KW-stoff überzugehen. Die einen Benzolkern enthaltenden SS. endlich, z. B. die α-Dimethyl-β-phenyl- und α-Dimethyl-δ-benzylvinylessigsäure, bleiben bei der Einw. von H_2SO_4 gröſstenteils unverändert und bilden nur geringe Mengen eines ungesättigten KW-stoffes. Die FITTIGsche Regel von der Laktonisierung der β,γ-ungesättigten SS. ist also keine allgemein gültige.

Läſst man auf die *Dimethylvinylessigsäure* H_2SO_4 nach der FITTIGschen Methode einwirken, so erhält man Trimethyläthylen und CO_2. Unterbricht man aber die Einw. der H_2SO_4 in dem Augenblick, wo sich die Dimethylvinylessigsäure gerade

gel. hat, so kann man der Reaktionsmasse durch Ä. *Methyloxypivalinsäure*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, F. 31°, Kp_{16}. 140°, entziehen. Die Dimethylvinylessigsäure fixiert leicht HBr, u. zwar erfolgt die Anlagerung des Bromatoms zum Teil in der β-, zum Teil in der γ-Stellung zur COOH-Gruppe, so daſs bei der Einw. von K_2CO_3 auf diese bromierte S. gleichzeitig aus der γ-Bromsäure *α,α-Dimethylbutyrolakton*, $C_6H_{10}O_2 = \overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, Fl. von stark hervortretendem Geruch, Kp_{13}. 84°, Kp. 194°, F. 6°, aus der β-Bromsäure *Trimethyläthylen*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3)_2$, Kp. 37—38°, entsteht. Bei der Fixierung von HJ durch die Dimethylvinylessigsäure erfolgt die Anlagerung des J-Atoms ausschlieſslich in der β-Stellung unter B. von *Methyljodpivalinsäure*, F. 44°, die bei der Einw. von K_2CO_3 lediglich Trimethyläthylen liefert. *Trimethyläthylendibromid*, $C_5H_{10}Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2$, F. 7°, Kp_{14}. 57°.

Dimethylpropenylessigsäure geht unter dem Einfluſs von H_2SO_4 nach der FITTIGschen Methode glatt in *α,α-Dimethylvalerolakton*:

$$C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O},$$

stark lichtbrechende Kristalle aus PAe., F. 52°, Molekularvolumen = 130,44 (Molekularvolumen der Dimethylpropenylessigsäure = 138,9), über. Die Dimethylpropenylessigsäure fixiert sehr leicht HJ unter B. von *α-Dimethyl-γ-jodvaleriansäure*, die gut kristallisiert, bei gewöhnlicher Temperatur aber bereits wieder HJ verliert u. unter dem Einfluſs von K_2CO_3 sofort in Dimethylvalerolakton übergeht. Das aus gleichen Mengen von Dimethylvalerolakton u. KCN im Rohr bei 300° entstehende *α-dimethyl-γ-cyanvaleriansaure K* geht bei der Einw. von HCl nicht in Trimethylglutarsäure, sondern in *Trimethylglutarimid*, $C_8H_{13}O_2N = CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO}$, Kristalle aus Ä., F. 139°, sublimiert leicht, über.

Dimethylisopropenylessigsäure liefert bei der Einw. von H_2SO_4 nach FITTIG *Tetramethyläthylen*, F. 72° (F. eines Polymeren 180°), ohne eine Spur eines Laktons. Das Gleiche gilt für die durch Anlagerung von HBr, bezw. HJ an die Dimethylisopropenylessigsäure entstehende *α,α,β-Trimethyl-β brombuttersäure*, $C_7H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, federbartartige Kristalle aus Ä. + PAe., zers. und verflüchtigt sich von 150° ab, ohne zu schm., bezw. *α,α,β-Trimethyl-β-jodbuttersäure*, $C_7H_{13}O_2J$, kleine, leichte Kristalle aus Ä. + PAe., zers. u. verflüchtigt sich von 170° ab, ohne zu schm., wenn diese beiden SS. der Einw. von K_2CO_3 unterworfen werden. *Tetramethyläthylendibromid*, $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3)_2$, quadratische Prismen aus Ä., F. 92° unter Zers.

Dimethylphenylvinylessigsäure bleibt bei der Einw. von H_2SO_4 nach FITTIG zum weitaus gröſsten Teil unverändert u. bildet nur eine geringe Menge von *Trimethylphenyläthylen*, $C_{11}H_{14} = (C_6H_5)(CH_3)C : C(CH_3)_2$, bewegliche, riechende Fl., Kp. 189°, Kp_{13}. 83°, liefert bei der Anlagerung von Br oder HClO fl. Prodd., wird durch $KMnO_4$ zu Aceton und Acetophenon oxydiert. In gröſserer Ausbeute entsteht der erwähnte ungesättigte KW-stoff durch Dest. der Dimethylphenylvinylessigsäure unter einem Druck von einigen cm Hg. — *α,α-Dimethyl-δ bensylvinylessigsäure* wird von H_2SO_4 nach der Methode von FITTIG nicht angegriffen. — *Vinyloxypivalinsäure* wird bei der FITTIGschen Rk. zum Teil in CO_2 und einen im Vakuum nicht destillierbaren, polymerisierten Diäthylen-KW-stoff zerlegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 580—88. 5.—20/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise u. **A. Courtot**, *Anormale Dehydratationen der Alkyloxypivalinsäureester. II. Umlagerungen der Alkyl- und Carboxylgruppe.* (Vgl. S. 318.) Dehydratation des Oxypivalinsäureäthylesters. Bei der Einw. von P_2O_5 auf *Oxypivalinsäureäthylester* in Ggw. von Bzl. tritt, wie bereits l. c. erwähnt ist,

Wanderung der einen α-Methylgruppe unter B. von α,β-Dimethylhydrakrylsäureäthylester ein, welch letzterer sodann unter Austritt von W. in der α,β-Stellung in ein Gemisch von *Tiglinsäure* — mit etwas *Angelicasäureäthylester* übergeht. Gleichzeitig verseift die gebildete Phosphorsäure partiell den ungesättigten Ester unter B. von Äthylen u. Tiglinsäure und den Oxypivalinsäureester unter B. eines Hemipolylaktids (BLAISE u. MARCILLY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 308; C. **1904**. I. 1134) vom F. ca. 160°.

Dehydratation des Phenyloxypivalinsäureäthylesters. Dargestellt wurde der *Phenyloxypivalinsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Kondensation von 100 g Bromisobuttersäureester mit 65 g Benzaldehyd in Ggw. von 40 g Zn, 80 g Bzl. und 20 g Ä.; Kp_{14}. 163°; Ausbeute 90%. Bei der Einw. von 25 g P_2O_5 auf 50 g Phenyloxypivalinsäureäthylester in Ggw. von 50 g Bzl. entsteht neben geringen Mengen von Isobuttersäureester, Benzaldehyd und *Dimethylphenyläthylen*, $C_{10}H_{12} = (CH_3)_2C:CH \cdot C_6H_5$, Kp_{15}. 72°, bildet ein fl. Bromadditionsprod., als Hauptprod. *Dimethylatropasäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, bewegliche, nahezu geruchlose Fl., Kp_{13}. 132°, Kp_{17}. 136°. — *Dimethylatropasäure*, $C_{11}H_{12}O_2$, durch Verseifung des Esters mittels alkoh. Kalilauge, Nadeln aus A., F. 151°, wl. in Ä., swl. in CS_2, l. in h. A. $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln. — *$\beta$-Methyl-$\alpha$-phenyl-$\alpha,\beta$-dibrombuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot COOH$, aus Dimethylatropasäure und Brom in Ggw. von CS_2 bei 0°, Nadeln aus PAe., F. 105°. — *Dimethylatropasäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_2$, große, prismatische Kristalle, F. 32°, Kp_{26}. 142°. — *Phenylmethylbutanol*, $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2OH$, durch Reduktion des Dimethylatropasäureäthylesters mittels Na und A., dickliche Fl. von angenehmem Thymiangeruch, Kp_{15}. 127°; *Acetat*, $C_{13}H_{18}O_2$, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp_{15}. 134°.

Konstitution der Dimethylatropasäure. $KMnO_4$ oxydiert die Dimethylatropasäure zu Aceton u. Phenylglyoxylsäure, welch letztere S. weiter in CO_2 und Benzoesäure zerfällt. *Phenylhydrazon der Phenylglyoxylsäure*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, gelbe Kristalle aus Eg., F. 163° unter Zers. — Synthese der Dimethylatropasäure. Kondensiert man 40 g Aceton mit 100 g Phenylbromessigester in Ggw. von 40 g Zn u. 50 g Ä., so erhält man etwas *α,α'-Diphenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_4$, Nadeln aus A., F. 140°, ll. in sd. A., und *Dimethyltropasäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, dickliche Fl., Kp_{19}. 152°, liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge nicht die freie S., sondern Aceton und Phenylessigsäure. Läßt man auf den in einer Ausbeute von 35% entstehenden Dimethyltropasäureäthylester P_2O_5 in Ggw. von Bzl. einwirken, so entsteht Dimethylatropasäureäthylester, Kp_{17}. 136° und durch Verseifung des letzteren Dimethylatropasäure vom F. 151°.

Versa. zur Darst. von Diphenyloxypivalinsäureäthylester. Durch Kondensation von Benzophenon mit Bromisobuttersäureester in Ggw. von Zn und Bzl. oder einem anderen Lösungsmittel entsteht *Diphenyloxypivalinsäureäthylester*, $C_{19}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2COH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Nadeln aus PAe., F. 101°, nur in einer Ausbeute von höchstens 2%. Eine Kondensation von Brombenzol mit Benzoyldimethylessigester trat in dem gewünschten Sinne in Ggw. von Mg überhaupt nicht ein. — *Benzoyldimethylessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, aus Benzonitril und Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von Zn, wenig bewegliche Fl., Kp_{22}. 152°. — *Benzophenonsemicarbazon*, $C_{14}H_{13}ON_3$, Nadeln aus A., F. 167°, wl. in Ä., leichter in Bzl. und h. A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 589—600. 5—20/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

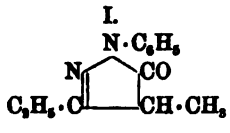
O. Emmerling und **L. Kristeller**, *Derivate des Propionylpropionsäureesters.* Die bei der Einw. von Na auf Propionsäureester entstehende Verb. ist von HANTZSCH und WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1320), sowie von GEUTHER als das

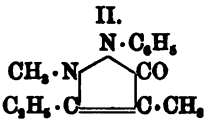
α-Derivat $CH_3 \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$ erkannt worden. Im Verhalten gegen Phenylhydrazin ähnelt sie dem Acetessigester $H \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$; mit Na + $CHCl_3$ verläuft die Umsetzung dagegen in abweichender Richtung. Wie beim Acetessigester, der bei dieser Rk. die aromatische Oxyuvitinsäure liefert, ist auch hier die primäre Entstehung von Orthoameisensäureester aus $CHCl_3$ + $3NaOC_2H_5$ anzunehmen; dann aber tritt folgende Umsetzung ein:

$$C_2H_5 \cdot CO \cdot C(Na)(CH_3) \cdot COOC_2H_5 + HC(OC_2H_5)_3 =$$
$$C_2H_5ONa + C_2H_5 \cdot CO \cdot C[CH(OC_2H_5)_2](CH_3) \cdot COOC_2H_5;$$

beim Verseifen spaltet sich diese Zwischenstufe alsbald in Alkohol, Propionsäure und β-Äthoxymethakrylsäure, $C_2H_5O \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, deren Formel synthetisch sichergestellt wurde. Diese S. der Zus. $C_6H_{10}O_3$ hat den gleichen F. wie eine S. $C_6H_8O_3$, in welcher HANTZSCH und WOHLBRÜCK die *α-Propionylakrylsäure*, $CH_2 : C(CO \cdot C_2H_5) \cdot COOH$, vermuteten; da eine Identität der beiden Prodd. möglich erschien, haben Vff. letztere S. ebenfalls dargestellt, hierbei aber den F. 124° beobachtet, so daß die beiden SS. zweifellos voneinander verschieden sind.

Durch allmähliches Erhitzen des *α-Propionylpropionsäureesters* mit Phenylhydrazin auf 140° entsteht *4-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-5-pyrazolon* (I.). Kristallmasse; F. 112,5°; swl. in W., Ä., sll. in A., Chlf.; aus h. verd. HCl und H_2SO_4 kristallisieren beim Erkalten die betreffenden Salze. — Mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 110° liefert die Base das dem Antipyrin entsprechende *2,4-Dimethyl-3-äthyl-1-phenyl-5-pyrazolon* (II.); F. 37,5°; Kp_{12}. 208 bis 210°; ll. in Ä., A., Chlf., Bzl.; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{16}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ + $2H_2O$. Granatförmige Kristalle. — Chlf. setzt sich mit dem Einw.-Prod. des Na auf Propionsäureester lebhaft um; es fällt NaCl aus, u. es bildet sich ein dickes, braunes Öl, dessen Fraktionierung ein Öl vom Kp_{16}. 94—110° liefert. Die Verseifung des letzteren ergab *β-Äthoxymethakrylsäure*, $C_2H_5O \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$; Blättchen oder Nadeln aus PAe.; F. 106—107°; sublimiert (unter teilweiser Zers.) schon auf dem Wasserbade; ll., außer in PAe.; W. von 20° nimmt $^1/_{462}$ seines Gewichts auf; das K-Salz kristallisiert aus A. wasserfrei, das Cd-Salz enthält $3H_2O$. — Der *Äthylester* ist eine gewürzig riechende Fl. vom Kp. 198—199°. — Bei gelindem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 zerfällt die S. in A., CO_2 und *Propionaldehyd*. — Mit Brom in CS_2 erhält man das *Dibromid* $C_6H_{10}O_3Br_2$ als gelbliche Kristallm., die an der Luft, neben viel HBr, die Augen sehr stark angreifende Dämpfe entwickelt, die von einem gebromten Aldehyd herrühren dürften. — Bei der Synthese der β-Äthoxymethakrylsäure gingen Vff. von der *Citrakonsäure* aus, die sie zunächst in *Dibrombrenzweinsäure* überführten; wurde diese S. alsdann mit Soda erwärmt, so spalteten sich (unter Auftreten eines Geruchs nach Propionaldehyd) CO_2 u. HBr ab, u. H_2SO_4 fällte nunmehr die bei 65° schm. *β-Brommethakrylsäure*. Als diese mit $NaOC_2H_5$ + etwas A. mehrere Stunden auf 130—140° erhitzt wurde, tauschte sie — wie erwartet — das Halogen gegen OC_2H_5 aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2450—55. 21/7. [5/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.





H. N. Morse, J. C. W. Frazer und **B. S. Hopkins**, *Der osmotische Druck und die Gefrierpunktserniedrigung von Glucoselösungen. I. Teil.* In einer früheren Mitteilung (Amer. Chem. J. **34**. 23; C. **1905**. II. 670) haben Vff. gewisse „Thermometereffekte" beschrieben, d. h. „zeitweise Schwankungen des Druckes, die auf Temperaturschwankungen folgen, und durch die Ausdehnung oder Kontraktion der Fll. in den Zellen und nicht durch wirkliche Schwankungen des osmotischen Druckes

bedingt werden", und haben eine Wiederholung ihrer Verss. bei konstanter Temperatur angekündigt. Diese „Thermometereffekte" sind das hauptsächlichste Hindernis, das der Erreichung gröfstmöglicher Genauigkeit bei den Druckmessungen entgegensteht. Die Beseitigung dieser „Thermometereffekte" macht eine komplizierte Apparatur erforderlich, die von den Vff. auf das eingehendste beschrieben wird und durch eine Reihe von Abbildungen erläutert ist. Vff. besprechen sodann einige Beobachtungen über die Membranen und berichten über Verss., welche den Zweck verfolgen, das geeignetste Mittel ausfindig zu machen, um der in den Glucoselsgg. auftretenden Entw. von Penicillium glaucum entgegenzuwirken. Als am geeignetsten für den vorliegenden Zweck erwies sich Thymol.

Über die eigentlichen Messungen des osmotischen Druckes von Glucoselsgg. soll in dem später zu veröffentlichenden 2. Teile berichtet werden. (Amer. Chem. J. **36**. 1—39. Juli. [1/5.] JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer, E. J. Hoffman und **W. L. Kennon**, *Eine Neubestimmung des osmotischen Druckes und der Gefrierpunktserniedrigung von Rohrzuckerlösungen.* Aus den Resultaten ihrer Messungen des *osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg.* haben MORSE und FRAZER (Amer. Chem. J. **34**. 93; C. **1905**. II. 670) die folgende Schlufsfolgerung gezogen: „Rohrzucker, in Wasser gelöst, übt einen osmotischen Druck aus, den er bei gleicher Temperatur ausüben würde, wenn er gasförmig wäre, und das Volumen des Gases auf das des Lösungsmittels in reinem Zustande reduziert sein würde." Die Konzentration der untersuchten Lsgg. erstreckte sich von 0,05—1,0 Grammmoleküle Zucker in 1000 g W. Fehlerquellen, die eine Neubestimmung des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen wünschenswert erscheinen liefsen, sind 1. „Thermometereffekte" (vgl. das vorst. Ref.), 2. die Ungewifsheit über das Fassungsvermögen des geschlossenen Endes des Manometers und 3. die in der Zelle auftretende Inversion. Von den Vff. aufs neue mit der gröfstmöglichen Genauigkeit ausgeführte Messungen (Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen) bestätigen die Richtigkeit der von MORSE und FRAZER aus den Resultaten der früheren Messungen gezogenen Folgerung. Später wird gezeigt werden, dafs diese Folgerung auch bei Glucoselsgg. zutrifft. Unentschieden bleibt, ob als Normales für das Volumen des Lösungsmittels in reinem Zustande dessen Volumen bei gröfster D. oder das Volumen bei der Versuchstemperatur anzusehen ist. Durch Messung des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg. kann diese Frage nicht gelöst werden, weil die durch die Inversion hervorgerufenen Ungenauigkeiten zu grofs sind. Als Mol.-Gew. des Rohrzuckers wurde als Mittel aller Bestst. 337,59 gefunden. Dies weicht von dem theoretischen Werte (339,6 bezogen auf H = 1) um 2,01 Einheiten = 0,59% ab. Vff. gedenken, weitere Messungen in der Nähe von 0° auch mit konzentrierteren Lsgg. auszuführen.

MORSE und FRAZER (l. c.) haben darauf hingewiesen, dafs die scheinbare Anormalität der EE. von Rohrzuckerlsgg. verschwindet, wenn der Dichtefaktor in Betracht gezogen wird. Es wurde die folgende Gesetzmäfsigkeit ermittelt. Ist Δ_1 die berechnete Gefrierpunktserniedrigung, Δ der beobachtete Wert, D die D. der Lsg. beim E. und N die Konzentration in Normalgewicht, so ist:

$$\Delta_1 = 1{,}85\ ND = \Delta$$

für alle Konzentrationen. Neuere, mit gröfserer Genauigkeit als früher ausgeführte Messungen haben die Richtigkeit dieses Gesetzes bestätigt. (Amer. Chem. J. **36**. 39—93. Juli. [25/5.] JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

Jakob Meisenheimer und **Egbert Patzig**, *Über die Reduktion aromatischer*

N_2O_2H, ist nichts anderes als Pikramid. — Die Einführbarkeit von Aminogruppen in aromatische Kerne mittels Hydroxylamin war übrigens schon bekannt: GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1778; C. **1901**. II. 206) hat aus Bzl., $NH_2 \cdot OH$ u. $AlCl_3$ kleine Mengen Anilin erhalten, KEHRMANN und DE GOTTRAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2574; C. **1905**. II. 637) wiesen nach, daſs das „Naphtophenoxazonoxim" von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1807; C. **1903**. II. 205) in Wirklichkeit ein Aminonaphtophenoxazon ist, und ANGELI (Gaz. chim. ital. **31**. I. 27; C. **99**. II. 371) erwähnt bereits die B. von 4-Nitro-1-naphtylamin aus α-Nitronaphtalin. — Die Rk. ist jedoch keiner groſsen Verallgemeinerung fähig, denn es zeigte sich bald, daſs bei den methylierten Benzolen infolge Mitreagierens der CH_3-Gruppe oder auch einer von dieser ausgeübten sterischen Behinderung des Prozesses die Addition des Hydroxylamins, bezw. die sich daran anschlieſsende Umlagerung sehr wenig glatt verläuft. Schon das *2,6-Dinitrotoluol* reagiert so langsam, daſs ein Teil des entstehenden *2,6-Dinitro-3-toluidins* sich in der alkal. Fl. bereits wieder zers., ehe die primäre Anlagerung beendet ist. — *2,4-Dinitro-* und *2,4,6-Trinitrotoluol* werden von $NH_2 \cdot OH$ + Alkali zwar rasch in alkalil. Stoffe übergeführt, letztere fallen beim Ansäuern aber stark gefärbt aus u. lassen sich nicht kristallisieren. — *2,6-Dinitro-p-xylol* setzt sich (vergl. das voranstehende Ref.) mit Hydroxylamin kaum um, und *Dinitromesitylen* blieb sogar völlig unverändert. — Dagegen ist die Möglichkeit einer direkten Einführung von 2 Aminogruppen nicht an das Vorhandensein zweier Nitroreste in m-Stellung gebunden: die eine Nitrogruppe kann auch durch ein anderes ungesättigtes Radikal vertreten sein. So läſst sich das *2-Nitronaphtalin*, welches auch mit alkoh. Kali reagiert (MEISENHEIMER, WITTE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4164; C. **1904**. I. 286) mittels $NH_2 \cdot OH$ recht glatt in 2-Nitro-1-naphtylamin umwandeln, während andererseits *m-Nitrobenzaldehyd* u. *m-Nitrobenzoesäureester* hierbei lediglich das Aldoxim, bezw. die Hydroxamsäure liefern. — Bemerkenswert ist noch, daſs bei der hier in Rede stehenden Einführung der Aminogruppe diese stets in o- oder p-Stellung zu den Nitrogruppen tritt, während letztere sonst neu eintretende Substituenten — unabhängig von deren Natur — in die m-Stellung zu dirigieren pflegen.

Vermischt man eine kalt gesättigte alkoh. *m-Dinitrobenzol*lösung mit einer überschüssiges Natriumäthylat enthaltenden Hydroxylaminlsg., so fällt ein hellroter, rasch dunkler werdender Nd. der Zus.:

$$C_6H_3O_6N_4Na = C_6H_4[N(:O)(NH \cdot OH)(ONa)]_2 \text{ oder: } C_6H_4(:NO \cdot ONa)_2(NH \cdot OH)_2$$

aus, der bei gelindem Erwärmen, sowie in Berührung mit wenig W. heftig verpufft; frisch dargestellt, ist er in W. klar l.; diese Lsg. ist jedoch nur bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali einige Zeit haltbar; beim Ansäuern liefert sie quantitativ m-Dinitrobenzol zurück. — Zur Gewinnung von *2,4-Dinitro-1,3-phenylendiamin* bringt man das ausgefallene Na-Salz durch Zusatz von möglichst wenig W. wieder in Lsg und kühlt stark ab; innerhalb $^1/_2$ Stde. haben sich dann 90% der theoretischen Menge Diamin ausgeschieden. Orangegelbe, verfilzte Nädelchen aus A.; F. 253 bis 254°; wl. in A., Ä., Bzl. — Verdünnt man die wss.-alkoh. Lsg. des Na-Salzes dagegen bereits nach wenigen Min. mit viel W., so enthält die Fällung, neben m-Dinitrobenzol u. Dinitrophenylendiamin, auch *2,4-Dinitroanilin*, das durch fraktionierte Kristallisation aus A. rein zu erhalten ist. Durch Behandeln mit Hydroxylamin etc. geht es glatt in 2,4-Dinitro-1,3-phenylendiamin über. — Bei der Einwirkung von $NH_2 \cdot OH$ + $NaOCH_3$ auf *1,3,5-Trinitrobenzol* reagieren nur 2 NO_2-Gruppen in der erwarteten Weise, gleichzeitig treten aber je eine NH_2- und OCH_3-Gruppe in das Molekül ein, so daſs ein Produkt der Konstitution $C_6H_2(NH_2)(OCH_3)(:NO \cdot ONa) \cdot [NO(ONa)(NH \cdot OH)]_2$ oder $C_6H_2(NH_2)(OCH_3)(:NO \cdot ONa)_2(NH \cdot OH)_2$ entsteht. Der intensiv rote, feinkörnige Nd. enthält noch 2, bezw. 3 Mol. W., läſst sich aber,

obwohl er beständiger als das entsprechende Salz aus m-Dinitrobenzol ist, nicht unzers. entwässern. Die trockne Verb. verpufft ziemlich heftig; frisch bereitet, ist sie in W. mit roter Farbe ll., in A. swl.; aus der auf 0° abgekühlten wss. Lsg. fällen SS. 90% des ursprünglichen Trinitrobenzols als *Pikramid*, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$, aus; breite, oberflächlich blauschimmernde Nadeln aus A.; F. 188°; wird am besten über das braunschwarze NH_4-Salz gereinigt, das schon beim Liegen an der Luft alles NH_3 wieder abgibt. — Bei Verarbeitung größerer Mengen Trinitrobenzol konnte aus den Mutterlaugen des Pikramids etwas *2,4,6-Trinitro-1,3-phenylendiamin*, $C_6H(NO_2)_3(NH_2)_2$, isoliert werden; blauschimmernde, swl. Nadeln aus Essigester; F. 275°. — Das *2,6-Dinitrotoluol* gab mit $NH_2 \cdot OH$ + methylalkoh. Kali nur 10—15% der theoretischen Menge *2,6-Dinitro-3-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)$; gelbe Kristalle; F. 132,5°; sll. in A., wl. in Ä., CS_2.

2-Nitro-1-naphtalylamin wird vorteilhaft wie folgt dargestellt: Man nitriert α-Acetnaphtalid nach der Vorschrift von LELLMANN u. REMY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 796), verseift das bei 171° schm. Gemisch von 2- u. 4-Nitro-1-acetnaphtalid nach LELLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 892) und löst das erhaltene Gemenge von 2-Nitro-1-acetnaphtalid und 4-Nitro-1-naphtylamin in sd. Essigester. Beim Erkalten scheiden sich dann reichliche Mengen von *2-Nitro-1-acetnaphtalid* aus, das nach dem Umlösen aus A. bei 199° schm. — Aus der gut gekühlten Mutterlauge fällt man mittels HCl-Gas das Chlorhydrat des *4-Nitro-1-naphtylamins* aus, das beim Umkristallisieren aus A. die S. verliert. — Weder 2-, noch 4-Nitronaphtylamin konnten mittels CAROscher S. zum Dinitroderivat oxydiert werden. — Wird das *2-Nitronaphtalin* mit $NH_2 \cdot OH$ + Alkali behandelt, die Lsg. nach einigen Minuten mit dem halben Vol. W. verdünnt und 10 Stdn. sich selbst überlassen, so scheidet nach dieser Zeit viel W. 80% der theoretischen Menge *2-Nitro-1-naphtylamin*, $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, ab; rote Nadeln aus A.; F. 144°. — Läßt man die Rk.-Fl. zu lange stehen, so wandelt sich das Amin in *2-Nitro-1-naphtol*, $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, um; gelbe Nadeln; F. 128°. — Als *m-Nitrobenzoesäureäthylester* in etwas konzentrierterer, alkoh. Lsg. mit Hydroxylamin und Alkali behandelt wurde, fiel gelbes *m-nitrobenshydroxamsaures Na*, $C_7H_5O_4N_2Na$, aus; ll. in W.; färbt sich beim Trocknen oberflächlich rot; verpufft beim Erhitzen schwach. — Aus *m-Nitrobensaldehyd* wurde analog das *Oxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$, gewonnen, dessen F. Vff. bei 123°, also einige Grade höher als frühere Autoren, beobachteten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2533—42. 21/7. [9/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) STELZNER.

Jakob Meisenheimer u. **M. Schwarz**, *Über aliphatische Polynitroverbindungen*. Das *α-Trinitroäthan*, $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$, geht bei der Behandlung mit K-Äthylat in ein K-Salz über, welches HANTZSCH und RINCKENBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 630; C. **99**. I. 872) als das *dinitroäthanestersaure Salz*, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot NO(OC_2H_5) \cdot OK$, auffaßten, während MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 434; C. **1903**. I. 563) bei seinen Verss. über die Einw. des methylalkoh. Kalis auf das gleiche Polynitroderivat zu der Ansicht kam, daß hier die *K-Verb. des aci-β,β-Dinitrodiäthyläthers*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(: NO \cdot OK) \cdot NO_2$, entstanden sei. Letzteres hat sich jetzt als zutreffend erwiesen; das fragliche Salz enthält tatsächlich 2 Atome H weniger, als seine Entdecker annahmen. Mit Brom liefert es ein Bromderivat, mit SS. den freien β,β-Dinitrodiäthyläther. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der neuen Formel liegt in der Feststellung, daß der Methyl-β,β-dinitroäthyläther bei der Reduktion mit Sn + HCl *Methylätherglykolsäure*, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot COOH$, ergab. Die Ausbeute war allerdings gering, weil ein Teil des Nitrokörpers unter B. von Formaldehyd zerfiel, sich also ähnlich verhielt, wie der zu Grunde liegende Dinitroäthylalkohol, dessen K-Salz nach DUDEN u. PONNDORF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2031; C. **1905**. II. 299) sich schon in wss. Lsg. in CH_2O und Dinitromethankalium

spaltet. — Verss., mittels rauch. HNO_3 in den Methyldinitroäthyläther noch eine dritte NO_2-Gruppe einzuführen, schlugen fehl; desgleichen gelang es nicht, in dem zugehörigen Bromid das Halogen mit Hilfe von $AgNO_2$ gegen Nitro auszutauschen. Da auch bei der Umsetzung von Chlordimethyläther mit Trinitromethansilber infolge des Kristallwassergehaltes im letztgenannten Salz die Rk. nicht wie erwartet verlief, war es unmöglich, den Methyltrinitroäthyläther zu gewinnen. Ebensowenig gelang die Darst. des Triphenyltrinitroäthans (aus Triphenylchlormethan + $AgNO_2$) oder eine Synthese des Hexanitroäthans (aus Brom- oder Jodtrinitromethan + Ag-Nitroform). Und doch hätte die Gewinnung dieser Verbb. ein besonderes Interesse gehabt, da bei der Analogie zwischen Phenyl- und Nitrogruppe hier Substanzen von ähnlichem Charakter wie das Triphenylmethyl zu erwarten waren.

Analog wie die Alkoholate wirkt *Cyankalium* auf α-Trinitroäthan ein; es entsteht das *K-Salz des aci-β,β-Dinitropropionitrils*, $CN \cdot CH_2 \cdot C(:NO \cdot OK) \cdot NO_2$, aus welchem das freie Nitril, sowie die zugehörige S. und deren Methylester gewonnen wurden. Eigenartig ist die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds auf das K-Salz; in sehr energischer Rk. bildet sich hierbei *Cyanessigsäure*, wodurch die für das Salz vorausgesetzte Formel bewiesen ist. — *Hydroxylamin* in alkal. Lsg. wird vom α-Trinitroäthan nicht addiert, wie man erwarten sollte (vgl. die beiden voranstehenden Reff.), sondern wirkt gewissermaßen reduzierend und liefert quantitativ *aci-Dinitroäthankalium*, $CH_2 \cdot C(:NO \cdot OK) \cdot NO_2$; diese Rk. ist zurzeit die beste *Darstellungsmethode für α,α-Dinitroäthan*, $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$.

Die Umwandlung des α-Trinitroäthans mittels alkoh. K-Äthylatlsg. in das *K-Salz des aci-β,β-Dinitrodiäthyläthers*, $C_4H_7O_5N_2K$, gelingt unter bestimmten Bedingungen mit recht guter Ausbeute; hellgelbe Nadeln aus A.; sll. in h. W., viel schwerer in A.; läßt sich wochenlang unvers. aufbewahren und wird auch durch mehrstdg. Kochen mit konz. alkoh. Kali nicht verändert. — Der beim Ansäuern der wss. Lsg. als schweres Öl ausfallende freie *β,β-Dinitroäthyläther*, $C_4H_8O_5N_2$, ist in organischen Solvenzien, außer Lg., ll.; Kp_{11}. 100°; zers. sich allmählich unter Abgabe von Stickoxyden. — Beim Zufügen der berechneten Menge Bromwasser zur wss. Lsg. des K-Salzes scheidet sich ein *Brom-β,β-dinitrodiäthyläther*, $C_4H_7O_5N_2Br$, als Öl vom Kp_{13}. 103—104° ab, das in Löslichkeit u. Haltbarkeit dem Dinitrodiäthyläther gleicht u. bei der Behandlung mit wss. oder alkoh. Kali dessen K-Salz zurückliefert. — Bemerkenswert ist, daß, wie bei den entsprechenden Methylderivaten auch hier der Ersatz eines H-Atoms durch Br keine Erhöhung des Kp. zur Folge hat. — Der *Abbau des Methyl-β,β-dinitrodiäthyläthers zur Methylätherglykolsäure* gelang bei vorsichtiger Reduktion des K-Salzes mit Sn + HCl; die S. wurde als Ag-Salz, $C_3H_5O_5Ag$ (Blättchen aus W. + etwas A.) charakterisiert. — Fügt man eine konz. methyalkoh. Trinitroäthanlsg. langsam zu einer Hydroxylaminlsg., so scheidet sich *aci-Dinitroäthankalium*, $C_2H_3O_4N_2K$, quantitativ in hellgelben Nadeln ab. — Mit Cyankalium entsteht unter ähnlichen Bedingungen die *K-Verb. des aci-β,β-Dinitropropionsäurenitrils*, $C_3H_2O_4N_3K$; gelbe Blättchen aus W.; zll. in k. W., wl. in A.; wird von w. W. rasch, von sd. A. etwas langsamer zerstört. — Ag-Salz, $C_3H_2O_4N_3Ag$. Gelbliche, breite Nadeln; liefert mit CH_3J unter Ausscheidung von AgJ nur eine zähe, rötliche M.

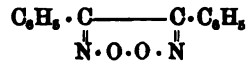
SS. scheiden aus dem K-Salz freies *β,β-Dinitropropionsäurenitril* als gelbliches Öl ab, das sich bereits wenige Grade oberhalb der Zimmertemperatur zers., im Vakuum aber zu gelblichen Nadeln erstarrt, die an feuchter Luft wieder zerfließen; zl. in W., Bzl., Chlf., ll. in A. u. Ä. — Sättigt man eine gut gekühlte methylalkoh. Suspension des K-Salzes mit HCl-Gas, so entsteht quantitativ der *β,β-Dinitropropionsäuremethylester* als grünliches Öl, das selbst im fast absol. Vakuum bei nur wenig erhöhter Temperatur unter Entw. roter Dämpfe zerfällt. — Das beständigere K-Salz, $C_4H_5O_6N_2K$, kann man dagegen mittels methylalkoh. Kali in hellgelben, in

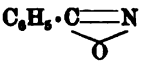
W. ll., in A. wl. Nadeln erhalten. — Durch k. konz. HCl wird das Nitril zur *β,β-Dinitropropionsäure* verseift, einem dicken, grünlichen Öl, das beim Erhitzen explodiert. Das K-Salz bildet voluminöse gelbe Flocken, die schon auf dem Filter zerfliefsen. — Schlämmt man das K-Salz des Nitrils in 10%ig. H_2O_2 auf, so geht es unter freiwilliger Steigerung der Temperatur auf 70° in Lsg., u. nach mehrstdg. Stehen hat sich fast die theoretische Menge *Cyanessigsäure*, $CN \cdot CH_2 \cdot COOH$, gebildet, die Vff. in an der Luft zerfliefslichen Blättchen vom F. 69° isolierten.

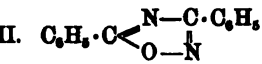
Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$, wird sowohl durch Cyankalium als auch durch Hydroxylamin + Alkali in *aci-Trinitromethankalium*, $C(NO_2)_3(:NO \cdot OK)$, verwandelt. — *Trinitrojodmethan*, $CJ(NO_2)_3$, wurde durch Zufügen der berechneten Menge Jod zu einer äth. Lsg. von Ag-Nitroform gewonnen; hellgelbe Blättchen aus Lg.; F. 55 bis 56°; Kp_{12}. 48—48,5°; unl. in W., wl. in Lg., sonst sll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2543—52. 21/7. [9/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

STELZNER.

Heinrich Wieland und **Leopold Semper**, *Zur Kenntnis der Benznitrolsäure*. Die bisher noch unbekannte *Benznitrolsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$, liefs sich durch Behandeln von *Isophenylnitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH:NO \cdot OH$, mit Nitrit in oxalsaurer Lsg. gewinnen, wobei sich jedoch rasches Arbeiten und sorgfältiges Kühlen der äth.-wss. Fl. als notwendig erwiesen. Die leicht zers. Substanz kristallisiert aus PAe. oder lauwarmem W. in farblosen oder lichtgelben Nadeln, die der Äthylnitrolsäure aufserordentlich ähnlich sind; sie schm. bei 57—58° und zerfällt wenige Grade höher. Benznitrolsäure schmeckt ungemein bitter u. gleichzeitig zusammenziehend; beim Aufbewahren innerhalb einiger Stunden, bei gelindem Erwärmen momentan, spaltet sie sich in salpetrige S. und *Diphenylglyoximperoxyd* (I.); daneben entsteht das halbmolekulare Isomere dieses Superoxyds: das von WERNER und BUSS schon beschriebene *Benzonitriloxyd*, $C_6H_5 \cdot C:NO$ oder (II.), als stark riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das sich leicht zum Diphenylglyoxymperoxyd polymerisiert. — Alkal. Lsgg. der Benznitrolsäure trüben sich rasch, wobei sich im wesentlichen die gleichen Vorgänge abspielen, gleichzeitig sich aber noch ein bei 258° unter Zers. schm. gelber Körper, sowie kleine Mengen Benzhydroxamsäure bilden. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam konnte die erwartete Azaurolsäure nicht erhalten werden; neben anderen Prodd. trat *Benzonitril* auf.

I. 

II. 

III. 

Bei der Darst. der Benznitrolsäure erhält man als Nebenprod. das von BECKMANN bei der Oxydation des Benzaldoxims beobachtete *Benzaldoximperoxyd*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Diese Verb. färbt sich mit Phenolschwefelsäure unter heftiger Zers. grün; beim Verd. wird die Lsg. rot, beim Alkalisieren blaugrün. Beim Erwärmen mit Chlf. trat die bereits von BECKMANN erwähnte Umlagerung in das bei 108° schm. *Diphenylazoxim* (III.) ein. — Bei der Oxydation ihrer alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ lieferte die *Benznitrosolsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO$ (WIELAND, BAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1480; C. **1906**. I. 1741) geringe Mengen Benznitrolsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2522—26. 21/7. [11/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wiss.) STELZNER.

Robert Riedel, *Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung*. Es wird der Einfluſs anorganischer Basen auf die Löslichkeit von *Anilin* untersucht, indem die Verteilung von Anilin zwischen Toluol u. W., resp. zwischen Toluol u. Lsgg. von Elektrolyten [von $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, KBO_2 u. K_2SO_4] bestimmt wird. Die Best. des Anilins in wss. Lsgg. erfolgt durch Titration mit KBr + $KBrO_3$

in saurer Lsg. (Überführung in Tribromanilin). Die Löslichkeit von Anilin in W. bei 25° wird zu 3,607 g pro 100 ccm der Lsg. bestimmt. Die Best. des Anilins im Toluol geschieht durch Best. der D. mit einem eigens konstruierten, im Prinzip dem OSTWALDschen entsprechenden Pyknometer für leicht bewegliche Fll. — Der Teilungsfaktor des Anilins zwischen Toluol u. W. wurde inkonstant gefunden; sonach ist der Molekularzustand des Anilins in beiden Lösungsmitteln verschieden. Eine Erklärung, die sich mit den erhaltenen Zahlen in Einklang bringen läßt, ist die, daß Anilin im Toluol neben einfachen auch Doppelmoleküle bildet, die beide miteinander im Gleichgewicht stehen. Die verdrängende Wrkg. der anorganischen Basen auf Anilin ist, wie der Vergleich der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen zeigt, stärker als die Wrkg. von Neutralsalzen und steigt mit der Stärke der Basen. In den gesättigten Anilinelektrolytlsgg. verläuft die Zurückdrängung des Anilins proportional der des Salzes. (Z. f. physik. Ch. **56**. 243 bis 253. 17/7. Breslau. Phys.-Chem. Abt. des chem. Inst.) BRILL.

Hartwig Franzen u. **F. Zimmermann**, *Über eine neue Darstellungsweise der quartären Hydrazine und deren Eigenschaften.* Erhitzt man das *N,N'-Diphenyl-N,N'-dibenzyltetrazon*, $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)N\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)$, längere Zeit in einem indifferenten Solvens, z. B. Xylol, über seinen F., so zerfällt es unter N-Entw. und B. von *N,N'-Diphenyl-N,N'-dibenzylhydrazin*, $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(C_6H_5)$, das bei niederer Temperatur erstarrt; Kp_{10}. 181—181,5°. Aus der alkoh. Lsg. kann man mittels verd. HCl das Chlorhydrat, $C_{26}H_{24}N_2\cdot 2HCl$, in wenig beständigen Nädelchen vom F. 215,5° fällen. — Durch längeres Kochen mit verd. H_2SO_4 wird das Hydrazin unter B. von *Benzaldehyd*, *Anilin* u. *Benzylanilin* zers., wobei sich wahrscheinlich nacheinander die folgenden Prozesse abspielen:

$$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(C_6H_5) + H_2O = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)NH + (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)N\cdot OH;$$

Benzylanilin — Phenylbenzylhydroxylamin

$$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)N\cdot OH = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + H_2O;$$
$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CHO + C_6H_5\cdot NH_2.$$

Das *N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyltetrazon* zeigt ein etwas anderes Verhalten: Beim Erhitzen in Xylol liefert es mit recht guter Ausbeute *Phenylisonitril*, das nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)(CH_3)N\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)(CH_3) = 2C_6H_5\cdot N:C + 2NH_3$$

entstehen dürfte. — Die von WIELAND u. GAMBARJAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1499; C. **1906**. I. 1739) geäußerte Ansicht, daß bei der Hydrolyse des *Tetraphenylhydrazins* zunächst *β,β-Diphenylhydroxylamin* auftreten sollte, gewinnt durch diese Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit, und die Beobachtung von E. FISCHER (LIEBIGs Ann. **199**. 324), nach welcher bei der Behandlung des *Tetraäthylhydrazins* mit SS. Diäthylamin, Äthylamin, Acetaldehyd und Stickstoff entstehen, wird leicht verständlich, wenn man auch hier die intermediäre B. eines Tetrazons annimmt, welches dann nach dem Schema zerfällt:

$$(C_2H_5)_2N\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)_2 + H_2O = (C_2H_5)_2NH + C_2H_5\cdot NH_2 + CH_3\cdot CHO + N_2.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2566—69. 21/7. [11/7.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Samuel Smiles u. **Robert Le Rossignol**, *Die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen.* Die Vff. haben vor kurzem (S. 112) gezeigt, daß Thionylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ mit Phenetol reagiert unter

B. eines Sulfoxyds und einer Sulfoniumbase. Sie haben jetzt gefunden, daſs dieselbe Rk. auch mit SO_2 bei Ggw. von $AlCl_3$ vor sich geht. Die Prüfung des Verhaltens verschiedener Phenoläther gegen diese Reagenzien hat ergeben, daſs die Rk.-Prodd. je nach der Art und Stellung der Substituenten im aromatischen Kern variieren, u. in einzelnen Fällen lieſs sich als primäres Prod. die betreffende Sulfinsäure isolieren. Vorläufige Verss. haben gezeigt, daſs auch aromatische KW-stoffe in ähnlicher Weise angegriffen werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 158. 16/6.)

POSNER.

C. Graebe und **Hermann Kraft**, *Über das Verhalten der Sulfosäuren in der Oxydationsschmelze.* p-Toluolsulfosäure liefert, wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 794; C. **1906**. I. 1153) nachgewiesen haben, beim Verschmelzen mit KOH + PbO_2 sehr viel Benzoesäure u. nur ganz kleine Mengen p-Oxybenzoesäure; ganz analog erleiden auch die Sulfosäuren höher methylierter Benzole in der Oxydationsschmelze eine Umwandlung ihrer Methyle in Carboxylgruppen und einen Ersatz von SO_3H durch H. — Da nun die Kresole in der Oxydationsschmelze und die Sulfobenzoesäuren beim Erhitzen mit KOH für sich bei der gleichen Temperatur quantitativ Oxybenzoesäuren liefern, so muſste eine Erklärung für die Nichtbildung (gröſserer Mengen) von Oxysäuren aus den Sulfosäuren der KW-stoffe gesucht werden; diese fand sich im Verhalten der Benzylalkohol- und Benzaldehydsulfosäure in der Schmelze: erstere ergab mit KOH 93% der theoretischen Menge Benzoesäure, letztere verhielt sich wie ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzylalkohol- u. Benzoesulfosäure, so daſs in der Schmelze 40% Benzoe- u. 54% p-Oxybenzoesäure vorhanden waren. — Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daſs bei dem Angriff des PbO_2 auf die Seitenkette der Arylsulfosäuren zuerst Sulfosäuren von Alkoholen oder Aldehyden entstehen, in welchen dann der Schwefelsäurerest gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Bei letzterem Vorgang wirken PbO u. PbO_2 nicht mit, denn die m-Sulfobenzoesäure lieferte in der Oxydationsschmelze neben Oxybenzoesäure nur Spuren Benzoesäure.

Beim Verschmelzen von *p-Toluolsulfosäurechlorid* mit KOH + PbO_2 beträgt die Ausbeute an *Benzoesäure* 78% der Theorie, an *p-Oxybenzoesäure* dagegen nur 2 bis 3%. — Beim *p-Toluolsulfosäureamid* waren die entsprechenden Zahlen (bei 8% unverändertem Amid) 26,6 und 34,7%; die erhebliche Verschiebung zu Gunsten der Oxysäure ist wohl der Fähigkeit des Amids, ein beständiges K-Salz zu bilden, zuzuschreiben. — 5 g NH_4-Salz der *o-Toluolsulfosäure* lieferten, mit KOH + PbO_2 ¾ Stdn. auf 220° erhitzt, 1,3 g Benzoesäure und 1 g *o-Kresol*; bei Anwendung des Amids entstand gleichzeitig auch etwa ½ g *Salicylsäure*, neben geringen Mengen einer in Chlf. unl. S. — Aus *o-Xylol-p-sulfosäure* wurden 70,5% *Phtalsäure*, aus der schwerer angreifbaren *m-Xylol-p-sulfosäure* 33% *Isophtalsäure*, sowie kleine Quantitäten *Benzoesäure* u. *m-Toluylsäure* gewonnen. — Die *p-Xylolsulfosäure* ergab bei 250—260° 11% *Terephtalsäure* u. 26—28% *p-Xylenol*, neben Spuren von *Oxyterephtalsäure* oder *Salicylsäure*. — Aus *Mesitylensulfosäure* resultierten 55% roher, noch mit etwas *Uvitinsäure* verunreinigter *Trimesinsäure*. — Aus *p-Äthylbenzolsulfosäure* wurden 10% *Benzoesäure* u. 15% *p-Oxybenzoesäure* erzielt, denen noch ölige Körper beigemischt waren.

o-Tolylsulton, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\SO_2\end{matrix}>O$, lieferte bei direktem Verschmelzen mit KOH 64% der Theorie an *Benzoesäure*; gleichzeitig trat Geruch nach *Benzaldehyd* auf, u. entstanden kleine Mengen *o-Kresol*. — Wurde das Sulton zunächst durch Kochen mit Alkalien zur *Benzylalkohol-o-sulfosäure*, $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (LIST, STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1648; C. **98**. II. 331) aufgespalten und dann mit KOH + etwas W. ¾ Stdn. auf 220—240° erhitzt, so stieg die Ausbeute an *Benzoesäure* auf 93% der Theorie; der ölige Rest war im wesentlichen *o-Kresol*. — Bei der *Benz-*

aldehyd-p-sulfosäure stellten sich die Ausbeuteziffern für *Benzoesäure* u. *Oxybenzoesäure* auf 40, bezw. 54% der Theorie; während des Schmelzens traten Dämpfe von *Benzaldehyd* auf. — Die *Benzaldehyd-o-sulfosäure* verhielt sich ähnlich, da 36,5% *Benzoesäure*, 52% *Salicylsäure* und einige % *o-Kresol* erhalten wurden. — Aus *o-Sulfobenzoesäure* entstand dagegen quantitativ *Salicylsäure*. — *m-Sulfobenzoesäure* lieferte mit KOH allein bei 220° vollkommen quantitativ *m-Oxybenzoesäure*, unter Zusatz von PbO_2 oder PbO, das nur langsam u. auch nur partiell reduziert wurde, entstanden 97% *m-Oxybenzoesäure*, während 2—3% derselben während der Rk. verbrannten; in beiden Fällen war nur eine Spur *Benzoesäure* nachzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2507—12. 21/7. [9/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

R. Gnehm u. O. Knecht, *Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfosäuren*. Die Vff. nahmen das Studium der Nitrophenolsulfosäuren in der Absicht auf, das Verhalten der Nitrophenole u. deren Äther gegen Sulfurierungsmittel zu prüfen, u. die Prodd. in Sulfochloride, Merkaptane u. Disulfide überzuführen. Letztere kämen als Ausgangsmaterial für die Darst. von mit gewissen Sulfinfarbstoffen in Beziehung stehenden Thiazinen in Betracht. — Bei der Darst. der Nitrophenolsulfosäuren wurden außer der üblichen Methode noch neuere Vorschläge berücksichtigt, wie Verstärkung der H_2SO_4 durch Kapillarwrkg., durch Katalysatoren [H_3BO_3, $Al_2(SO_4)_3$, Hg, Hg_2SO_4]; Anwendung von Alkalipolysulfaten, Chlorsulfosäure, Sulfurylchlorid; Oxydation von Sulfinsäuren und Merkaptanen; Darst. von Aminosulfosäuren aus Disulfiten u. Nitroso- u. Nitrokörpern. Literatur vgl. Original.

o-Nitrophenol liefert mit einer Mischung von 1 Tl. Monohydrat und 2,5 Tln. 25%ig. Oleum bei anfänglichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur u. späterem Erwärmen *o-Nitrophenol-p-sulfosäure*, $C_6H_5O_6NS$ = $C_6H_2(OH)(NO_2)(SO_3H)$; diese erhält man auch beim Eintröpfeln von Chlorsulfosäure in ein Gemisch von o-Nitrophenol u. trockenem CS_2. Diamantglänzende, farblose Prismen aus Chlf. mit 1 Mol. Chlf., oder Tafeln (aus Essigester-Bzl.), F. 141—142°; sehr hygroskopisch und in Gegensatz zu anderen Sulfosäuren sll. in Essigester, A., Ä., h. Chlf., wenn sowohl Sulfosäure als Lösungsmittel völlig trocken sind. — $K_2C_6H_3O_6NS + 1H_2O$. Das saure Na-Salz bildet blaßgelbe Nadeln. — Sulfuriert man o-Nitrophenol mit rauch. H_2SO_4 bei höherer Temperatur und Ggw. von Hg, so resultieren Gemische verschiedener Sulfosäuren, darunter eine *o-Nitrophenoltrisulfosäure*, die in Form ihres Ba-Salzes isoliert werden konnte. $Ba_2C_6HO_{12}NS_3$: schmutzig gelbes Pulver aus W.

m-Nitrophenol gibt mit Chlorsulfosäure in CS_2 keine Sulfosäure; mit rauch. H_2SO_4 bei 90° entsteht m-Nitrophenolsulfosäure, auch bei Ggw. von Hg_2SO_4. In letzterem Fall ist jedoch die Ausbeute bedeutend geringer. *m-Nitrophenolsulfosäure*, $C_6H_5O_6NS$ (Stellung der Sulfogruppe unbestimmt) bildet aus W. farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln mit $4H_2O$; schm. bei 50—60° im Kristallwasser; bei 100° entsteht wasserfreie S.; diese ist sehr hygroskopisch, ll. in k. Essigester; Kristalle aus Essigester u. Bzl. oder Lg., F. 105—107°. Beim Erwärmen über den F. entsteht ein Sublimat von weißen Nadeln, wahrscheinlich m-Nitrophenol; mit Br in wss. Lsg. entsteht *Dibromnitrophenol*. — $Na_2 \cdot C_6H_3O_6NS$ = $C_6H_3(ONa)(NO_2)(SO_3Na)$, orangerote, golden schimmernde Nadeln oder dunkel granatrote, monokline Prismen; sll. in W. — Das saure Na-Salz bildet hellgelbe, glänzende Nädelchen, fast unl. in k. W., swl. in h. W. — $Ba \cdot C_6H_3O_6NS + H_2O$: chinisarinrote Nadeln, fast unl. in k. W., swl. in h. W. Das Kristallwasser entweicht erst bei 230° im Vakuum. — Durch Reduktion der m-Nitrophenolsulfosäure mit Sn u. HCl entsteht eine *Aminophenolsulfosäure*, wahrscheinlich identisch mit der Aminophenolsulfosäure IV; sie bildet derbe, weiße Nadeln aus h. W. Das Na-Salz ist sll. in W. — Saures Ba-Salz, $Ba \cdot C_{12}H_{11}O_8N_2S_2$, bräunliche Nadeln oder Prismen aus W. mit 4 Mol. H_2O; sll. in W. mit neutraler Rk.

p-Nitrophenol gibt wie die m-Verb. mit Chlorsulfosäure in CS_2 keine Sulfosäure; mit rauch. H_2SO_4 entsteht p-Nitrophenol-o-sulfosäure. Die Ggw. von Kieselgur, H_3BO_3 oder Hg ändert das Versuchsergebnis nur quantitativ. Sulfurierung mit Monokaliumdisulfat, $KHSO_4$, H_2CO_4, gibt das gleiche Resultat. — *p-Nitrophenol-o-sulfosäure*, $C_6H_5O_6NS$, isoliert in Form des neutralen Ca-Salzes, $CaC_6H_3O_6NS + 2^1/_2H_2O$; kanariengelbe Nadeln aus W. — $CaC_{12}H_8O_{12}N_2S_2$: farblose, diamantglänzende Prismen, l. in sd. absol. A. u. sd. Amylalkohol. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 519—37. 9/6.) BLOCH.

August Klages und **Karl Klenk**, *Versuche zur Synthese des Phenylallens.* Von phenylierten Derivaten des *Allens*, $CH_2:C:CH_2$, sind bisher nur das Trimethylphenylallen, $(C_6H_5)(CH_3)C:C:C(CH_3)_2$ (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2305; C. **1904**. II. 215), und das Tetraphenylallen, $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$ (VORLÄNDER, SIEBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1124; C. **1906**. I. 1346), bekannt. — Vff. haben sich bemüht, dem *Zimtalkohol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$, u. *α-Phenylallylalkohol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$, Wasser, bezw. den entsprechenden Halogeniden Halogenwasserstoff zu entziehen und so das *Phenylallen*, $C_6H_5\cdot CH:C:CH_2$, zu gewinnen, sind aber nicht zum Ziel gelangt. — Das *Chlorid des Zimtalkohols*, (*Cinnamylchlorid*), $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot Cl$, entsteht beim Behandeln des Alkohols mit HCl-Gas in der Kälte; lichtbrechendes Öl; Kp_{18}. 120°; D^{15}_4. 1,101. — Vereinigt sich mit Brom zum *Chlor-1²-dibrom-1¹,1³-propylbenzol*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot Cl$; stark glänzende Blättchen aus A.; F. 104—105°. — Beim Kochen mit Pyridin bildet sich das *N-Cinnamenylpyridiniumchlorid*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot Cl\rangle N:C_5H_{10}$, in hygroskopischen Blättchen, die in W. und A. ll., in Ä. wl. sind und mit KOH das entsprechende Hydroxyd als gelben, amorphen, in verd. HCl ll. Nd. abscheiden. Die frisch gefällte Base löst sich mit gelblicher Farbe leicht in Ä. und Bzl., wird aber vom Luftsauerstoff rasch zers. — Das Pt-Salz ist eigelb; das Au-Salz fällt ölig aus, wird jedoch rasch kristallinisch. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen aus A. — Das *Bromid des Zimtalkohols* (*Cinnamenylbromid*), $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot Br$, wurde mit Eg.-HBr bei 0° dargestellt; nach 8-stdg. Stehen hatte es sich als schweres Öl abgeschieden, das nach dem Fraktionieren im Vakuum (Kp_{21}. 103°) zu grofsen Tafeln vom F. 34° erstarrte. — Mit Brom vereinigte es sich zum *Tribrom-1¹,1²,1³-propylbenzol*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$; Nadeln; F. 128°. — Durch Pyridin liefs sich dem Bromid selbst bei 140° kein HBr entziehen; von alkoh. Kali wurde es bei 130° in den *Zimtalkoholäthyläther*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, umgewandelt. Schwach riechendes Öl; Kp. 231—232°.

Aus 40 g *Akrolein*, $CH_2:CH\cdot CHO$, und Phenylmagnesiumbromid wurden 50 g *α-Phenylallylalkohol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$, erzielt. Geruchloses Öl von der Konsistenz des Glykols, das ätzend-süfalich, fast wie Phenol, schmeckt; Kp_{18}. 106°, Kp_{746}. 214°; $D^{15,5}_4$. 1,027; n_D^{15} = 1,5406; Mol.-Refr. 41,92; entfärbt in CS_2 2 Atome Brom und liefert in kons. Lsg. mit überschüssigem Halogen das oben erwähnte Tribrompropylbenzol. — HCl-Gas wirkt auf eine äth. Lsg. des *α*-Phenylallylalkohols unter B. von *α-Chlorallylbenzol*, $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH:CH_2$, ein; das intensiv riechende Öl addiert Br_2 zu dem bei 104° schm. *Chlor-1¹-dibrom-1²,1³-propylbenzol*, $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. — Mit Eg.-HBr bildet sich aus dem *α*-Phenylallylalkohol das *α-Bromallylbenzol*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH:CH_2$, ein die Augen stark reizendes, in Eis zu Kristallen erstarrendes Öl. — Alkoh. Kali führt das Bromid bei 120° in den *α-Phenylallylalkoholäthyläther*, $C_6H_5\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH:CH_2$, über; schwach fruchtartig riechendes Öl; Kp_{755}. 203—205°. — Pyridin wirkte auf das Chlorid oder Bromid erst bei 150° unter HHlg-Abspaltung ein, doch waren die dunkelgefärbten, schmierigen

Prodd. nicht zu reinigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2552—55. 21/7. [10/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

August Klages, *Über die Reduktion aromatischer Carbinole.* Bei der *Reduktion aromatischer Aldehyde und Ketone* sind neben Carbinolen vereinzelt auch KW-stoffe beobachtet worden, und zwar scheint die Zus. des Prod. hierbei wesentlich von der Art des Reduktionsmittels abzuhängen. So liefert *Bensophenon*, $(C_6H_5)_2CO$, mit Zinkstaub + Eg. vorwiegend *Benshydrol*, $(C_6H_5)_2CH\cdot OH$, mit Na + A. dagegen glatt *Diphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH_2$; beim *Zimtalkohol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$, erhält man im ersten Fall *γ-Phenylpropylalkohol*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, im letzteren ein Gemisch von *n-Propylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, und *Δ¹-Propenylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_3$. — Der γ-Phenylpropylalkohol ist wie der β-Phenyläthylalkohol und alle übrigen primären aromatischen Alkohole, deren Hydroxyl dem Benzolkern nicht benachbart ist, gegen Na + A. völlig beständig; nur die Nachbarschaft einer Doppelbindung ermöglicht (wie im Zimtalkohol) den direkten Ersatz von OH durch H. — Zu beachten ist jedoch, daß bei der Reduktion sich bildendes Natriumäthylat wasserabspaltend wirken kann; so gewinnt man aus dem *Isobutyrylphenetol* nach folgenden Gleichungen:

$$C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 + H_2 = C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2,$$
$$C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2 = C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)_2 + H_2O$$

ausschließlich *Isobutenylphenetol*, das als Styrol mit der Gruppe $R\cdot CH:C(R)_2$ nicht reduzierbar ist (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1721; C. **1904**. I. 1515). — Das *sek. Butenylolbenzol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, liefert bei der Reduktion vorwiegend *Δ²*-Butenylbenzol und nur kleinere Mengen *n*-Butylbenzol; die B. des ungesättigten KW-stoffs erklärt sich durch eine primäre Wasserabspaltung und darauffolgende Reduktion des entstandenen Phenylbutadiens, denn ein sich etwa primär bildendes gesättigtes Carbinol, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, würde durch Na + A. nicht mehr verändert werden. — Ganz analog ist die fast ausschließliche Entstehung von *Δ²*-Methobutenylbenzol aus Methobutenylolbenzol durch folgendes Schema wiederzugeben:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH_2 + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH_2 + H_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_3.$$

Bei den Carbinolen mit dreifacher Bindung vom Typus $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CH(OH)\cdot R$ lagert sich der H zunächst an die Acetylenbindung an; dann werden die nunmehr im Gemisch vorhandenen *Δ¹*-Butenylolbenzole, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot R$, in der schon erwähnten Weise durch Na + A. weiter verändert.

(Nach Versuchen von **Ernst Lauck** u. **Karl Gieser**.) Bei der Reduktion mit Na + A. ergaben 12 g *Bensylalkohol* 5,5 g *Toluol* und 6 g *Benshydrol* 4,5 g *Diphenylmethan*; *Methylphenylcarbinol*, $(CH_3)(C_6H_5)CH\cdot OH$, lieferte nur kleine Mengen *Äthylbenzol*; ganz unverändert blieben *β-Phenyläthylalkohol*, *γ-Phenylpropylalkohol*, *Methyldiphenyl-*, *Dimethylphenyl-* und *Tribensylcarbinol*. — Aus 25 g *Zimtalkohol* wurde mit 25 g Na u. A. ein Gemisch von *Propenyl-* und *Propylbenzol* erhalten, dessen Hauptmengen (15 g) bei 158—159° destillierten; beim Schütteln mit $KMnO_4$-Lsg. lieferte es 2,1 g Benzoesäure, während reines Propylbenzol zurückblieb. — Aus dem *α-Phenylallylalkohol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$ (vgl. das voranstehende Ref.), entstand mit Na + A. ein intensiv riechendes, dünnfl. Öl vom Kp_{150}. 158—160°, das ein Gemisch von viel *Allylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, mit wenig *n-Propylbenzol* war. Wurde ersteres (bezw. das Gemisch) mit alkoh. KOH auf 130° erhitzt, so lagerte es sich in *Propenylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (Kp. 155—156°; D^{17}_4. 0,8533; $n_D^{17} = 1{,}4982$) um, das nunmehr mit Na + A. leicht zum *n*-Propylbenzol zu

reduzieren war. — Das früher von KLAGES aus *Zimtaldehyd* u. Methylmagnesiumjodid erhaltene *Buten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, läßt sich sicherer mit Methylmagnesiumbromid darstellen; zers. man das Prod. mit eiskalter Salmiaklsg., so beträgt die Ausbeute aus 30 g Aldehyd etwa 21—23 g Carbinol. Die Reduktion ergab ein Gemisch (Kp_{11}. 61—67°) von *n-Butylbenzol* mit *Δ²-Butenylbenzol* (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2311; C. **1904**. II. 214); Kp_{11}. 65°; D^{17}_4. 0,8878; n_D^{17} = 1,5078; das *Dibromid*, $C_{11}H_{12}Br_2$, ist ölig. — *Penten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Zimtaldehyd u. C_2H_5MgBr; zähfl. Öl; $Kp_{11,5}$. 138°. Ausbeute 24,5 g aus 30 g Aldehyd. — Die Reduktion mit Na + A. führte zum *Δ²-Pentenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$; eigentümlich riechendes, leicht bewegliches Öl; Kp_{12}. 80°; D^{16}_4. 0,8837; n_D^{16} = 1,5059; Mol.-Refrakt. 48,97; das *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$, ist fl. — Durch 1-tägiges Erhitzen mit alkoh. KOH auf 150° isomerisiert sich der KW-stoff zum *Δ¹-Pentenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp_9. 82°; D^{15}_4. 0,892; n_D^{15} = 1,5139. — *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$. Blättchen aus A.; F. 61°. — Das *Metho-(1³)-buten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$, läßt sich leicht aus *Benzylidenaceton*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, und $CH_3 \cdot MgBr$ darstellen; Kristalle; F. 38,5°; Kp_{11}. 123—124°; bei der Reduktion mit Na + A. bildete sich das von KLAGES schon früher erwähnte *1-Phenyl-3-methylbuten-(2)* oder *Metho-(1³)-buten-(1³)-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$; dünnfl. Öl; Kp_{11}. 83°; D^{15}_4. 0,8944; n_D^{15} = 1,5115; Mol.-Refr. 48,94; das *Dibromid* schm. bei 68°. — *Metho-(1³)-penten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Benzylidenaceton und C_2H_5MgBr; zähfl. Öl; Kp_{11}. 124—125°; D^{17}_4. 0,9645; n_D^{17} = 1,5137; Mol.-Refr. 54,94; wird durch Na + A. merkwürdigerweise nicht reduziert. — Bringt man das Benzylidenaceton mit 2 Mol. Äthylmagnesiumjodid zur Rk. u. zerlegt das Prod. nicht mit Salmiak, sondern mit Eis + verd. H_2SO_4, so entsteht infolge H_2O-Abspaltung aus dem Carbinol *1-Phenyl-3-methylpentadiën* [*Metho-(1³)-pentadiën-(1¹,1³)-ylbenzol*], $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$; Kp_{20}. 130°; D^{19}_4. 0,9593; n_D^{19} = 1,5366; Mol.-Refr. 51,42. — Durch Na + A. ist dieses *Δ¹·³-Styrolen* zum *1-Phenyl-3-methylpenten-(2)* [*Metho-(1³)-penten-(1³)-ylbenzol*], $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, reduzierbar; dünnfl. Öl; Kp_{20}. 119—120°; Kp_{749}. 226; D^{18}_4. 0,9014; n_D^{18} = 1,5100; Mol.-Refr. 53,10; das *Nitrosochlorid* schm. bei 151°.

Die *Homologen des Phenylpropargylalkohols*, d. h. die Carbinole $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot R$, können aus *Phenylpropargylaldehyd* und Alkylmagnesiumsalzen synthetisiert werden, lassen sich aber auch erhalten, indem man den *α-Bromzimtaldehyd* nach der GRIGNARDschen Rk. in die gebromten Carbinole $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot R$ umwandelt und diese mit alkoh. Kali kocht. — Die Acetylenalkohole sind farblose, zähe Fll., die sich nicht mit Phenylisocyanat vereinigen und wenig Neigung zur Wasserabspaltung zeigen. Sie sollen noch eingehender untersucht werden. — *Bromo-(1³)-buten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, aus *α*-Bromzimtaldehyd und $CH_3 \cdot MgBr$; dickes Öl; Kp_{11}. 142°; D^{16}_4. 1,4059; n_D^{14} = 1,6002; Mol.-Refr. 55,24. Ausbeute 40 g aus 55 g Bromaldehyd. — Geht durch 4-stdg. Kochen mit alkoh. KOH in *Butin-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, über; Öl; Kp_9. 121—122°; Ausbeute 16 g aus 37 g der Bromverb. — Bei der Einw. von Na + A. bildete sich ein Gemisch, das vorwiegend aus *Δ²-Butenylbenzol* bestand und nur wenig Butylbenzol enthielt. — 21 g *α*-Bromzimtaldehyd lieferten mit 1½ Mol. C_2H_5MgBr 14 g *Bromo-(1³)-penten-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Kp_{11}. 146—147°; D^{17}_4. 1,3533; n_D^{17} = 1,5840; Mol.-Refr. 59,60. — Ließ sich durch Kochen mit alkoh. Kali recht glatt in *Pentin-(1¹)-ylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, umwandeln, das mit guter Ausbeute auch aus Phenylpropargylaldehyd und C_2H_5MgBr gewonnen wurde. $Kp_{10,5}$. 133—134°; $D^{15,5}_4$. 1,018; $n_D^{15,5}$ = 1,5570; Mol.-Refr. 50,60. — Bei der Reduktion mit Na + A. entsteht reines *Δ³-Pentenylbenzol*, das sich mit dem aus Pentenylolbenzol gewonnenen

KW-stoff (siehe weiter oben) identisch erwies. — Aus der Lsg. des Acetylencarbinols in Eg.-HBr scheidet sich ein schweres *Öl* der Zus. $C_{11}H_{12}Br_2$ aus, die der Formel $C_6H_5 \cdot C_2HBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2587—95. 21/7. [11/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Gino Abati, *Über die Hydrophtalsäuren.* II. Mitteilung. *Die Affinitätskonstante der zwei neuen Anhydride.* (Vgl. ABATI u. DE BERNARDINIS, Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli **1905**; C. **1905**. I. 1318.) Das *$\Delta^{1,3}$-Dihydrophtalsäureanhydrid* ergab bei Best. der Leitfähigkeit mit einer WHEATSTONEschen Brücke $K = 0{,}0798$ und das *Δ^{3}-Tetrahydrophtalsäureanhydrid* $K = 0{,}0581$. Bei der Titration in wss. Lsg. verhalten sich diese beiden Anhydride gegen Methylorange wie SS. Der hohe Wert der Affinitätskonstante der beiden Anhydride steht im Einklang mit der ihnen (l. c.) gegebenen Konstitution, weil nach Unterss. anderer Forscher die Stellung β,γ der Doppelbindung ganz besonders die Energie ungesättigter SS. zu erhöhen pflegt. Dazu kommt noch bei dem Anhydrid $\Delta^{1,3}$ der Einfluſs der Stellung α,α, der nach Vf. (vgl. folgendes Ref.) sich in demselben Sinne äuſsert. (Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli **1906**. 4 SS. Juli. [9/6.*] Neapel. Chem.-pharm. Univ.-Inst.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Gino Abati und **Andrea Contaldi**, *Über die Hydrophtalsäuren.* III. Mitteilung. *Die Umwandlung des neuen Dihydrophtalsäureanhydrids durch Wärme. Eigenschaften der p-Methoxyphenylhydrophtalsäureimide.* (Vergl. vorst. Ref.) Das von ABATI und DE BERNARDINIS (l. c.) erhaltene *$\Delta^{1,3}$-Dihydrophtalsäureanhydrid* verwandelt sich beim 2-stdg. Erhitzen auf 225°, wie bereits erwähnt, in ein anderes Anhydrid, vielleicht in das nach BAEYER (LIEBIGs Ann. **269**. 204) nicht existenzfähige *$\Delta^{2,5}$-Anhydrid*(?). Das durch Erhitzen der alkoh. Lsg. mit p-Anisidin er-

Anhydride	F.	Entsprechende Imide	
		F.	Farbe
$\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäureanhydrid(?) . . .	(?)	92°	weifs
		92—97°	gelb
		98°	weifs
$\Delta^{1,3}$-Dihydrophtalsäureanhydrid	58°	104°	gelblich
$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäureanhydrid	134—135°	141° [1])	gelb
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäureanhydrid	81—82°	—	—
$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäureanhydrid	103°	122° [2])	gelb
cis-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäureanhydrid . . .	99—100°	160° [3])	dunkelgelb
Δ^{1}-Tetrahydrophtalsäureanhydrid . . .	74°	96°	weifs
		108°	gelb
Δ^{3}-Tetrahydrophtalsäureanhydrid . . .	78°	71°	weifs
Δ^{2}-Tetrahydrophtalsäureanhydrid . . .	70°	88°	weifs
cis-Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäureanhydrid . .	58—59°	—	—
trans-Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäureanhydrid .	140°	128°	weifs
Phtalsäureanhydrid	128°	162°	weifs
			gelb

[1]) Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 222, ber. 255. — [2]) Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 254, ber. 255. — [3]) Mol.-Gew. gef. kryoskopisch 233, ber. 255.

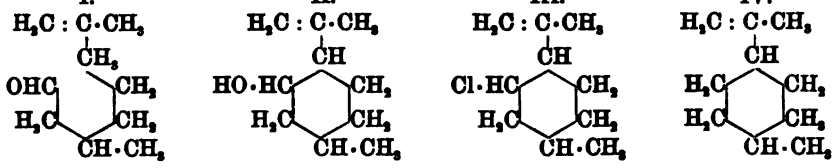
haltene *Imid* schm. etwas höher, als früher angegeben. Das Molekulargew. wurde kryoskopisch in Essigsäure zu 247, ber. für $C_{15}H_{13}O_3N$ 255, gefunden. Vff. geben sodann eine Übersicht über die bisher bekannten Di- und Tetrahydrophtalsäure-

anhydride und ihre Imide, die von BAEYER sowie von den Vffn. und ABATI im Verein mit PIUTTI (Rend. A. della Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli **1902**; C. **1903**. I. 1131) u. DE BERNARDINIS (l. c.) dargestellt worden sind. Die Imide wurden aus den betreffenden Anhydriden stets durch 5—10 Min. langes Erhitzen äquimolekularer Mengen Anhydride mit p-Anisidin aus 96%ig. A. am Rückflufskühler erhalten (s. obige Tabelle).

Aus dieser Übersicht ergibt sich, da eine tiefere molekulare Umlagerung angesichts des auf ein Imid stimmenden Mol.-Gew. ausgeschlossen erscheint, die Konstitution des fraglichen Imids als eines *$\Delta^{2,5}$-Imids*. Danach ist eine Wandlung der Doppelbindung α,α in die benachbarte α,β-Stellung anzunehmen, während die andere Doppelbindung unverändert in β,γ-Stellung bleibt. Damit ist aber auch die von BAEYER angezweifelte Existenz einer $\Delta^{2,5}$-Säure als möglich erwiesen. Aus der in der Tabelle gegebenen Übersicht ersieht man weiter, dafs die in ihren Eigenschaften sich ähnelnden Anhydride im allgemeinen auch untereinander ähnliche Imide liefern. Die Dihydrophtalsäureimide zeigten sämtlich beim Lösen in H_2SO_4 Halochromie, während von den Tetrahydrophtalsäureanhydriden diese Eigenschaft nur die Δ^1- und Δ^3-Imide aufwiesen. (Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche Matematiche di Napoli **1906**. 10 SS. Juli. [9/6.*] Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Ossian Aschan, *Terpene der finnländischen Fichten- und Tannenharze. Berichtigung*. Infolge eines Übersetzungsfehlers ist das Resultat der vor kurzen vom Vf. gemachten Mitteilung (C. **1906**. I. 1884) dahin zu ändern: 1. Das Terpentin der finnländischen Kiefer oder der Föhre (Pinus silvestris L.) enthält d-Pinen, d-Sylvestren sowie Dipenten (resp. l-Limonen); 2. das der finnländischen Fichte oder Rottanne (Pinus abies L.) enthält l-Pinen und wahrscheinlich l-Limonen, ist aber frei von Sylvestren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2596. 21/7. [12/7.].) SCHMIDT.

F. W. Semmler u. **Ch. Rimpel**, *Synthese des $\Delta^{3(9)}$-Menthens und des aktiven $\Delta^{3-3(9)}$-Menthadiëns*. Vom p-Menthan (p-Methylisopropylhexahydrobenzol) leiten sich theoretisch 6 p-Menthene ab, von welchen das Δ^1- und Δ^3-Derivat (Carvo- und Menthomenthen) am besten bekannt sind. Das Δ^3-Derivat ist in dem Rohmenthen enthalten, welches durch Wasserentziehung aus dem Menthol gewonnen wird, war aber in reinem Zustande bisher nicht isoliert worden. — Vff. gingen vom *akt (d-) Citronellal* (I.) aus, führten dieses nach TIEMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 27; C. **97**. I. 414) in *Isopulegol* (II.) über und verwandelten letzteres mittels der äquimolaren Menge PCl_5 in *Isopulegolchlorid* (III.). Verhütet man hier-



bei jede Erwärmung und dest. das Solvens (PAe.), wie auch das entstehende $POCl_3$ im Vakuum ab, so ist die Ausbeute quantitativ und das Prod. frei von Isomeren. Kp_{12}. 85—90°; D^{20}. 0,96; n_D = 1,4774; α (im 10 cm Rohr) = +19,15°; Mol.-Refr. 50,62. Das Chlorid geht beim Erwärmen mit alkoh. Kali in den *Isopulegoläthyläther*, $C_{10}H_{17}\cdot OC_2H_5$ (Kp_{14}. 85—88°; D^{20}. 0,8972) über, erweist sich aber gegen HCl-abspaltende Mittel äufserst resistent. Dieser Umstand deutet darauf hin, dafs das Chloratom und die Isopropylgruppe, nicht aber das Chlor und das tertiäre

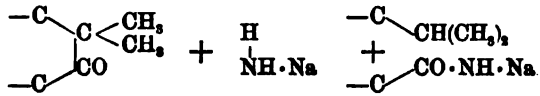
H-Atom, auf derselben Seite der Ringebene liegen. — Durch Na + A. wird das Chlorid zum $\Delta^{8(9)}$-*Menthen* (IV.) reduziert; Kp_{14}. 53—55°; D^{20}. 0,8104; n_D = 1,45662; Mol.-Refr. 46,31. — Bei der Oxydation des KW-stoffes mit $KMnO_4$ in sehr verd. Lsg. bildet sich das *p-Menthendiol-(8,9)* (V.) (Kp_{26}. 165°), das unter der Einw. von Chromsäure in *p-Methylhexahydroacetophenon* (VI.) übergeht. Kp_{12}. 70—73°; D^{20}. 0,8982; n_D = 1,44561; Mol.-Refr. 41,61; optisch inaktiv. — *Semicarbason*, C_9H_{16}:N·NH·CO·NH_2. F. 164—165°. — Alkal. Bromlsg. führt das Keton in die bei 106° schm. *p-Hexahydrotoluylsäure* (VII.) über. — Hierdurch ist die für das $\Delta^{8(9)}$-Menthen, das man auf dem angegebenen Wege zu etwa 50% aus dem Isopulegol erhält, angenommene Formel sichergestellt.

Tropft man eine Chinolinlsg. des Isopulegolchlorids in auf ca. 200—210° erhitztes Chinolin ein, welches sich in einem Siedekölbchen befindet, so daſs das entstehende Prod. aus dem Gemisch sofort abdestillieren kann, so gewinnt man ein ganz vorwiegend aus $\Delta^{3\cdot8(9)}$-*Menthadien* (VIII.) bestehendes Gemisch, welches nach

V. HO·HC·C(OH)·CH_3; VI. CO·CH_3; VII. COOH; VIII. H_2C:C·CH_3

dem Fraktionieren im Vakuum (zuletzt über Kalium) folgende Konstanten besitzt: Kp_{14}. 62—65°, Kp_{760}. 174—177°; D^{20}. 0,842; n_D = 1,48422; α = +15°; Mol.-Refr. 46,22. — Der für die Mol.-Refr. gefundene Wert zeigt, daſs ein Terpen mit 2 Doppelbindungen vorliegt; von diesen muſs eine — mit Rücksicht auf das verwendete Ausgangsmaterial — sich in $\Delta^{8(9)}$-Stellung befinden; für das Vorhandensein einer zweiten Doppelbindung in Δ^3 spricht das Verhalten gegen Brom, von welchem — entsprechend der sich aus der Formel (VIII.) ergebenden Ggw. eines konjugierten Systems von Doppelbindungen — genau 2 Atome aufgenommen werden. — Im Vor- und Nachlauf von der Darst. des $\Delta^{3\cdot8(9)}$-Menthadiens fanden sich kleine Quantitäten anderer Terpene, dagegen auch nicht einmal Spuren von Terpinen. — Die von den Vff. beschriebene KW-stoffe sind von PERKIN (J. Chem. Soc. London **87**. 639; **89**. 839; C. **1905**. I. 1100. 1320; **1906**. I. 237. II. 341. 342) ebenfalls erhalten worden, und zwar vorwiegend durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Menthanol und Menthenol mittels $KHSO_4$; hieraus erklären sich die etwas abweichenden Angaben bezüglich der Eigenschaften: Die von PERKIN angewendete Methode involviert erhebliche Veränderungen im Bau der entstehenden Prodd., wie unter anderem auch aus der gleichzeitigen B. sehr erheblicher Mengen von Terpinen zu ersehen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2582—87. 21/7. [7/7.*] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

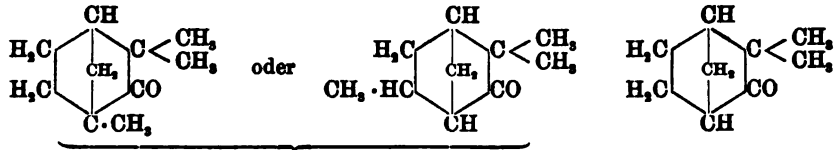
F. W. Semmler, *Verhalten des Natriumamids gegen cyklische Ketone. Über Derivate des Fenchons, Kampfenilons und ihre Konstitution.* Aus Arbeiten von CLAISEN, HALLER und TITHERLEY ist bekannt, daſs sich das Natriumamid für Kondensationen und Alkylierungen cyklischer Ketone sehr gut eignet; Vf. hat festgestellt, daſs es ferner ein spezifisches Reagens auf solche Ringketone darstellt, in welchen neben der Carbonylgruppe nur methylierte Kohlenstoffatome stehen. Auf solche Ketone wirkt es unter Ringsprengung und B. des Na-Amids einer S. von gleicher Kohlenstoffzahl ein:



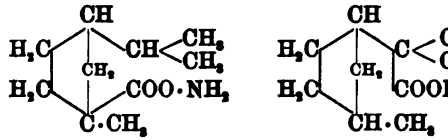
Wird *Fenchon* in Bzl.-Lsg. mit der äquimolaren Menge Natriumamid 4 Stdn. gekocht, so entsteht quantitativ das Amid einer S., die Vf. zum Unterschied von der MAHLAschen S. als *Dihydrofencholensäure b* bezeichnet. Das *Amid* schm. bei 94°; Kp_{11}. 160°; α (in 25%ig. äth. Lsg., 10 cm-Rohr) = ca. +1°; die Lsg. in kons. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von wenig KNO_3 braun, dann rot und schliefslich grün. — Das Amid liefert bei mehrstdg. Kochen mit alkoh. Kali die berechnete Menge der S.; harte Kristalle, die bei Handwärme schm.; Kp_{10}. 140—141°; D^{15}. 0,9742; n_D = 1,45862; α = +3° 12′; Mol.-Refr. 47,70; das Ag- und Cu-Salz sind unl. — *Methylester*, $C_{11}H_{20}O_2$. Kp_{12}. 91°; D^{23}. 0,9295; n_D = 1,4426; α = +3° Mol.-Refr. 52,28. — *Äthylester*. Kp_{10}. 97°; D^{20}. 0,9129; n_D = 1,43958; α = +3,5°.

Die *Dihydrofencholensäure a* von MAHLA zeigte dagegen folgende Konstanten: Kp_{10}. 140,5—141°; D^{20}. 0,9742; n_D = 1,45962; α = +4,1°; Mol.-Refr. 47,7; das Amid ist weit schwerer verseifbar als das der b-S., so dafs man am besten mit kons. HCl auf 180° erhitzt. — *Methylester*. Kp_9. 90°; D^{22}. 0,93306; α = +3°; n_D = 1,44662; Mol.-Refr. 52,65. — Bei der Reduktion des Äthylesters der b-S. mit Na + A. erhielt Vf. 80% der Theorie an *Dihydrofencholenalkohol b*, $C_{10}H_{20}O$; Kp_{11}. 100°; D^{22}. 0,8869; n_D = 1,45662; α = +10°; Mol.-Refr. 47,92. — *Acetat*, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot COCH_3$. Kp_{14}. 112—113°; D^{22}. 0,9123; α = +12,44°; n_D = 1,44159. — *Saures Phtalat*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot COO\cdot C_{10}H_{19}$. F. 86°; das Ag-Salz schm. bei 113°. — Aus dem Ester der MAHLAschen S. bildete sich analog der *Dihydrofencholenalkohol a;* Kp_{10}. 99—100°; D^{22}. 0,9072; n_D = 1,45762; Mol.-Refr. 46,89. — Der *Dihydrofencholenaldehyd b*, $C_{10}H_{18}O$, wurde durch Oxydieren des zugehörigen Alkohols mit Chromsäure in Eg. zu etwa 40% der Theorie gewonnen; Kp_{10}. 80—85°; D^{20}. 0,935; n_D = 1,445; F. des Semicarbazons, $C_{10}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, 144—145°. — Das *Kampfenilon*, $C_9H_{14}O$, verhielt sich gegen Na-Amid in Bzl. ganz analog wie das Fenchon und lieferte das bei 168° schm. *Amid* $C_9H_{17}ON$ der *Dihydrocampfoceensäure b*. Diese selbst bildete sich bei 24-stdg. Erwärmen des Amids mit alkoh. KOH; Kp_{12}. 138—139°; D^{22}. 0,9815; n_D = 1,45662; Mol.-Refr. 43,30.

Wie Vf. schon früher (Chem.-Ztg. **29**. 1313; C. **1906**. I. 358) dargelegt hat, scheint ihm das Verhalten des Fenchons und Kampfenilons bei der Oxydation und einigen anderen Rkk. dafür zu sprechen, dafs in diesen Ketonen dem Carbonyl keine CH_2-, sondern eine $C(CH_3)_2$-Gruppe benachbart ist; in den voranstehend mitgeteilten Verss. erblickt er neue Stützen für die folgenden Formeln:

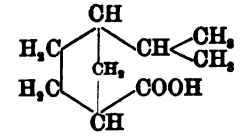


Fenchon. Kampfenilon.



b (SEMMLER) a (MAHLA)

Dihydrofencholensäure.



Dihydrokampfoceensäure b.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2577—82. 21/7. [7/7.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

Adolf von Baeyer, *Über Anilinfarben.* (Festvortrag vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg.) Der Vortrag enthält eine Vervollständigung des experimentellen Materials für die Diskussion des *Zusammenhanges zwischen Farbe und chemischer Konstitution.* Über die früher erschienenen Originalarbeiten ist im C. jeweils referiert worden. — In der Frage der *Säuresalze des Triphenylcarbinols* zeigte sich, daſs die den Anisylcarbinolen entsprechenden Phenolverbb. der o- u. m-Reihe, z. B. *Mono-o-oxytriphenylcarbinol,* mit starken SS. intensive Färbung geben, welche der der entsprechenden Anisylverbb. gleich ist. Aber nur diejenigen Phenolderivate, welche eine OH-Gruppe in p-Stellung enthalten, zeigen bei der Hydrolyse Gelbfärbung infolge Chinonbildung. Daher braucht die Färbung der Säureverbb. des Triphenylcarbinols, seiner Sauerstoff- und Halogenderivate nicht auf einer Chinonbildung zu beruhen. Die früher geäuſserte Ansicht des Redners, daſs die Erscheinung dieser gefärbten Salze auf Halochromie beruht, ist im wesentlichen richtig und wird durch die Unterss. von HARTLEY über die Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper, besonders bei Benzolderivaten, gestützt. Es ist also in der gelben Lsg. des Triphenylcarbinols in H_2SO_4 das Triphenylmethyl das Chromophor und die Sulfatgruppe das Auxochrom.

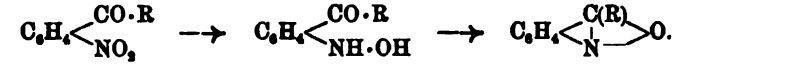
Die gefärbten Salze der Auringruppe. Die phenolartigen Derivate des Triphenylcarbinols lösen sich mit Farbe in H_2SO_4 u. farblos in Alkalien. Sie können durch Wasserabspaltung in Substanzen übergeführt werden, welche sich, mit Ausnahme des Fuchsons selbst, mit Farbe in Alkali lösen, vorausgesetzt, daſs mindestens eine OH-Gruppe in p-Stellung steht. In der o- und m-Stellung findet keine derartige Wasserabspaltung statt, die Anhydride sind daher als parachinoide Formen zu betrachten. Die wss. Lagg. der Oxyfuchsone sind, wie die der Dioxyanthrachinone, je nach der Stellung des OH im zweiten Benzolring verschieden — aber immer intensiv — gefärbt; *p-Oxyfuchson* (*Benzaurin*) löst sich in NaOH mit violetter, *o-Oxyfuchson* mit blauroter u. *m-Oxyfuchson* mit blutroter Farbe. Setzt man überschüssiges Alkali zur alkal. Lsg. eines Oxyfuchsons, so verschwindet wieder die Färbung langsam beim p-, schnell beim o- u. m-Oxyfuchson. Die Entfärbung beruht auf einer Wasseraufnahme der chinoiden Gruppe und Rückbildung des Carbinols. Umgekehrt ist die Rückbildung des chinoiden Körpers aus dem Carbinol eine verschieden schnelle, p-Oxyfuchson wird aus der entfärbten, alkal. Lsg. durch Essigsäure orange als wieder zurückgebildetes Chinon gefällt, während o- u. m-Oxyfuchson vollständig weiſs als Carbinole ausgefällt werden u. nur langsam die gelborange Farbe des Oxyfuchsons wieder annehmen. — Die verschiedene Beständigkeit der Chinongruppe beruht offenbar darauf, daſs das OH in p-Stellung das Centralkohlenstoffatom basischer macht, als in den beiden anderen Stellungen. Die Basizität des Centralkohlenstoffatoms erklärt die salzartige Natur der Säureverbb. des Triphenylcarbinols; sie wird gestützt durch den Nachweis HENRYs, daſs tertiäre Alkohole sich Säuren gegenüber wie Alkalien verhalten. — Eine Unters. des Einflusses der Stellung der Methoxylgruppe auf die Basizität des Centralkohlenstoffatoms bei den Säureverbb. der Anisylcarbinole führte zur Aufstellung des Potenzengesetzes, welches Redner als das wichtigste Resultat seiner Arbeiten auf diesem Gebiet betrachtet. Die Beständigkeit der Chinongruppe liefert ein Mittel, die Veränderungen der Basizität des C-Atoms quantitativ zu messen.

Die Anilinfarbstoffe. Fest steht die chinoide Natur der Anilinfarbstoffe. Wäre die ROSENSTIEHLsche Formel richtig, so müſsten alle Aminoverbb. in jeder Stellung eine Färbung geben. Aber das Gegenteil ist der Fall. Die o-Aminoverbb. (Tri-o-aminotriphenylcarbinol) lösen sich in Säuren vollständig farblos und heben in

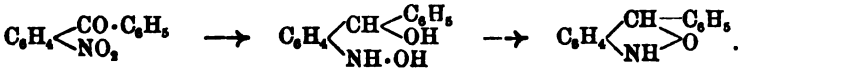
Kombination mit einer p-Aminogruppe sogar die durch letztere bedingte Gelbfärbung auf (o,p-Diaminotriphenylcarbinol); die o-Aminogruppe wirkt also antiauxochrom, die m-Aminogruppe verhält sich indifferent, das Malachitgrün der m,p-Reihe löst sich in Säuren mit oranger Farbe. — *Aurin* und *Fuchsin* sind nicht nur die entsprechenden O- u. N-Verbb., ihre Struktur ist auch die nämliche, und die Aurin- und Fuchsinfarbe verdankt ihren Ursprung demselben Zustand; auch die Beständigkeit der chinoiden Gruppe ist in beiden Klassen nahezu dieselbe. Die Basizität des Centralkohlenstoffatoms wächst, wie in der Auringruppe, auch bei den amidierten Abkömmlingen des Triphenylcarbinols in einer dem Potenzengesetz ähnlichen Weise.

Zusammenfassend ist das Resultat der Unterss. des Redners, daſs die chinoide Gruppe nicht, wie man heute annimmt, die spezifische Ursache der Färbung der Anilinfarbstoffe bildet, sie ist nur deshalb für die B. brauchbarer Farbstoffe unumgänglich, weil sie schwächerer Auxochrome (B. von Alkalisalzen, von Ammoniumsalzen) bedarf, um intensive Färbungen zu erzeugen. Dadurch werden die chinoiden Farbstoffe wasserlöslich, ohne ihre Färbung einzubüſsen, während die gefärbten Abkömmlinge des unveränderten Triphenylmethans — die man zweckmäſsig *benzoide Farbstoffe* nennen könnte — von W. sofort hydrolysiert werden und keiner Anwendung fähig sind. Das, was die Farbstoffe brauchbar macht, ist die Beständigkeit der chinoiden Gruppe, und diese rührt her von der Basizität des Centralkohlenstoffatoms. Der Schlüssel zum Verständnis der Natur der Anilinfarben liegt in den basischen Eigenschaften des C-Atoms. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1287—92. 20/7. [7/6.*].) BLOCH.

Carlo Baezner u. **August Gardiol**, *Über o-Nitrobensophenon und seine Reduktionsprodukte.* Bei vorsichtiger Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd, -acetophenon und -benzophenon erhält man (vgl. z. B. BAMBERGER, ELGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1611. 3645; C. **1903**. II. 35. 1331) *Hydroxylaminderivate*, die durch Säuren leicht in *Anthranile* überführbar sind:



Als Vff. das *o-Nitrobensophenon* mit Al-Amalgam oder elektrolytisch in A. reduzierten, ging die Reduktion — ähnlich, wie dies WISLICENUS beim o-Nitroacetophenon beobachtet hat — weiter bis zum *o-Hydroxylaminodiphenylcarbinol*, welches sich jedoch zu der *Verb.* $C_{13}H_{11}ON$ anhydrisierte:



Kristalle aus Bzl.-Lg.; F. 116,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2512—14. 21/7. [10/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Raphael Meldola und **Hugh Gordon Dale**, *Notis über 4-Brom-2-nitro-1(α)-naphtylamin.* Einer der Vff. hat vor mehreren Jahren (J. Chem. Soc. London **61**. 765) in Gemeinschaft mit DESCH gefunden, daſs oben genannte Verb. unter den gewöhnlichen Bedingungen diazotiert werden kann, u. daſs das entstehende Diazoniumsalz bei Ggw. eines Überschusses von H_2SO_4 und in kalter Lsg. beständig ist. Bei Wiederholung der Diazotierung zu einem anderen Zwecke haben die Vff. gefunden, daſs beim Verdünnen und Erwärmen der Diazoniumsulfatlsg. eine Umsetzung stattfindet, bei der die Nitrogruppe eliminiert u. ein *Diazooxyd*, $C_{10}H_5ON_2Br$, gebildet wird.

$$Br\cdot C_{10}H_5\langle^{N_2\cdot H_2SO_4}_{NO_2} \longrightarrow Br\cdot C_{10}H_5\langle^{N_2\,(\alpha)}_{O\,(\beta)} \left(\text{oder } Br\cdot C_{10}H_5\langle^{N_2}_{O}\right)$$

Die Verb. ist identisch mit der von ORTON (Proceedings Chem. Soc. **17**. 253) dargestellen Verb. vom F. 132°. Kocht man das Diazooxyd mit Kupferchlorürlsg., so geht es über in *1-Chlor-4-brom-2(β)-naphtol*, $C_{10}H_5OClBr$. Weifse Nadeln aus verd. A. F. 112°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 156—57. 16/6.) POSNER.

O. A. Oesterle, *Neue Versuche zur Darstellung von Aloeemodin.* Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Aloetinsäure ein Nitroemodin sein könne, hat Vf. diese S. reduziert, die entstandene Hydroaloetinsäure diazotiert u. die Diazogruppe durch sd. A. gegen H ausgetauscht. Er erhielt in der Tat Aloeemodin, doch liefsen die Ausbeuten zu wünschen übrig. — Zur Darst. der *Aloetinsäure* wurde Aloin mit der $3^1/_2$-fachen Menge kons. HNO_3 übergossen, nach Beendigung der Hauptrk. die M. auf dem Wasserbade, zum Schlufs unter weiterem Zusatz von HNO_3, eingeengt, der kristallinisch erstarrende Rückstand mit W. versetzt und ausgewaschen. Die so gewonnene, rohe Aloetinsäure ist in Kalilauge ll., enthält also keine wesentlichen Mengen von Chrysammin- und Pikrinsäure. Die Reduktion wurde in der Weise ausgeführt, dafs die rohe Aloetinsäure in die 70—80-fache Menge einer 33%ig. Kaliumsulfhydratlsg. eingetragen und die Lsg. zum Schlufs kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Die *Hydroaloetinsäure* ist ein blauschwarzes, amorphes Pulver, unl. in k. W., etwas l. in h. W. und sd. A., ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit tiefblauer Farbe, ohne dafs die h. gesättigten Lsgg. beim Erkalten Kristalle abscheiden, l. in kons. H_2SO_4 mit braungelber Farbe; letztere Lsg. scheidet auf Zusatz von W. kein Sulfat, sondern die freie Säure ab. Die Diazoverb. ist in A. ll. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 509—12. 4/8.) DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. und **Robert Robinson**, *Brasilin und Hämatoxylin. VIII. Teil.* Die Vff. haben folgende Synthesen zur Bestätigung der Brasilin- und Hämatoxylinformel unternommen. *α-Hydrindon* (I.) kondensiert sich leicht mit Salicylaldehyd zu *Salical-α-hydrindon* (II.). *Methylendihydroxy-α-hydr-*

I. $C_6H_4\langle^{CO}_{CH_2}\rangle CH_2$ II. $C_6H_4\langle^{CO}_{CH_2}\rangle C:CH\cdot C_6H_4OH$ III. $CH_2:O_2:C_6H_4\langle^{CO}_{CH_2}\rangle CH_2$

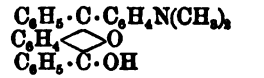
indon (III.) entsteht aus Methylendihydrokaffeesäure mit PCl_5 und dann mit $AlCl_3$. Analog entsteht aus Dimethyldihydrokaffeesäure *4,5-Dimethoxy-α-hydrindon* (IV.) u.

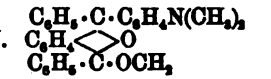
IV. $(CH_3O)_2C_6H_2\langle^{CO}_{CH_2}\rangle CH_2$ V. $(CH_3O)_2C_6H_2\langle^{CO}_{CH_2}\rangle C{=}CH\cdot C_6H_3(OCH_3)OH$

aus diesem mit Salicylaldehyd *Salicaldimethoxy-α-hydrindon*, bezw. mit p-Methoxysalicylaldehyd *p-Methoxysalicaldimethoxy-α-hydrindon* (V.). Letztere Verb. ist von besonderem Interesse wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit *Trimethylbrasilin*. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 160—61. 16/6. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

J. Pérard, *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf die Ester der Dialkylaminobenzoylbenzoesäuren.* (Vgl. GUYOT und CATEL, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 254; C. **1905**. I. 679.) Trägt man fein pulverisierten p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäuremethylester in kleinen Portionen in die äth. Lsg. eines grofsen Überschusses von Phenylmagnesiumbromid ein, zers. nach beendigter Rk. die Mg-Verb. mit W. und neutralisiert die M. sehr genau mit einer S., so erhält man in guter

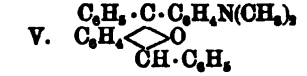
Ausbeute *p-Dimethylaminotriphenyloxydihydrobenzofurfuran* (I.), schwach gelbliche Nadeln aus Bzl. + A., F. 194°, l. in den KW-stoffen, weniger in den Alkoholen, fast unl. in Ä. und Aceton, unl. in PAe., l. in SS. mit roter Farbe, bildet mit SS.





intensiv rot gefärbte, aus Aceton in feinen Nadeln kristallisierende, gegen W. unbeständige Salze, ferner ein Pikrat vom F. 246° unter Zers. und ein rot gefärbtes Chlorplatinat. Ätherifiziert sich mit der größten Leichtigkeit durch Zusatz einiger Tropfen HCl zu der sd. methyl- oder äthylalkoh. Lsg. *Methyläther* (II.), farblose Prismen aus Bzl. + A., F. 158°. *Äthyläther*, farblose Prismen, F. 169°.

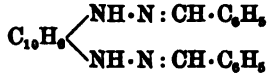
Durch Reduktion des p-Dimethylaminotriphenyloxydihydrobenzofurfurans mittels Na-Amalgam in sd. alkoh. Lsg. entsteht *p-Dimethylamino-o-benzhydryltriphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, weiße Kristalle aus A. + Ä., F. 145°, sll. in A., weniger in Ä., fast unl. in Bzl. Verliert in Benzollsg. unter



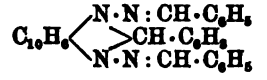
dem Einfluß einiger ccm konz. H_2SO_4 in der Kälte 2 Mol. W. unter B. von *Dimethylaminodiphenylanthracen* (III. oder IV.), mkr., grüne Kristalle aus Bzl. + Lg., F. 298°, l. in Bzl., Eg. und CS_2, weniger in A., ll. in Pyridin, unl. in Ä. und PAe. Trägt man in die sd. Eg.-Lsg. des p-Dimethylamino-o-benzhydryltriphenylcarbinols einige Tropfen H_2SO_4 ein, so erfolgt unter Austritt von 1 Mol. W. Ringschluß zu *p-Dimethylaminotriphenyldihydrobenzofurfuran* (V.), weiße Prismen aus Bzl. + A., F. 110°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 237—39. [23/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hartwig Franzen, *Zur Kenntnis der N-amidierten heterocyklischen Verbindungen.* I. Abhandlung. *Über das μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin.* Das vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 266; C. **1905**. I. 518) aus dem Dibenzylidenhydrazon des 2,3-Naphtylendihydrazins (I.) durch Verb. mit einem weiteren Mol. Benzaldehyd erhaltene Dibenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalins (II.) erleidet bei der Einw. von Mineralsäuren nicht einfach eine Hydrolyse unter Abspaltung von 2 Mol. Benzaldehyd u. B. des μ-Phenyl-n-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalins, sondern es entsteht unter Abspaltung von nur 1 Mol. Benzaldehyd zunächst *Monobenzyliden-μ-phenyl-n-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalin* (III.), das aber sehr wenig beständig ist und unter NH_3-Abspaltung sofort in das

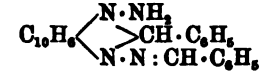
I.



II.



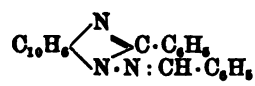
III.

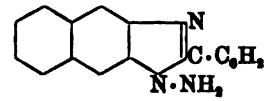


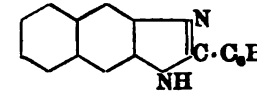
Benzyliden-μ-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin (IV.) übergeht. Letzteres gibt mit verd. SS. unter Abspaltung von Benzaldehyd *μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin* (V.), das nach seiner Formel ein sek., asymm. Hydrazin ist, aber die charakteristischen Rkk. dieser Körperklasse nicht gibt. Vf. setzt sich zur Aufgabe, dieses abweichende Verhalten zu erklären.

μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin ist eine schwache, trotz der Ggw. eines tertiären N-Atoms und der Hydrazinogruppe nur einsäurige Base, deren Salze schon durch sd. W. zum Teil hydrolysiert werden. Mit aliphatischen Aldehyden, Ketonen, Brenztraubensäure, FEHLINGscher Lsg., HgO, Cyansäure reagiert es nicht; mit aromatischen Aldehyden verbindet es sich allerdings, aber bedeutend schwieriger

als sek., asymm. Hydrazine. Von wss. HNO_2 wird es nicht angegriffen; erst bei längerer energischer Behandlung mit Amylnitrit in salzsaurer Lsg. entsteht das salzsaure Salz des entsprechenden sek. Amins (*μ-Phenyl-2,3-naphtoglyoxalin* — VI.)

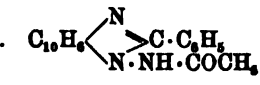
IV. 

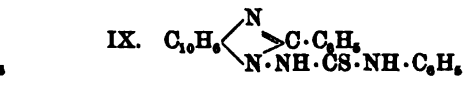
V. 

VI. 

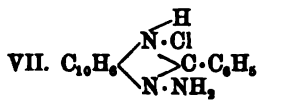
ohne B. von Nitrosamin. Mit Säureanhydriden gibt es Acidylderivate, mit Phenylsenföl das Phenylthiosemicarbazid. — Zur Erklärung des eigentümlichen Verhaltens des Körpers wendet Vf. auf ihn die von BAMBERGER in Bezug auf die Imidazole (LIEBIGs Ann. **273**. 267; C. **93**. I. 733) entwickelte Theorie an, wonach an dem tertiären N-Atom der Hydrazinogruppe Additionsrkk. nicht mehr eintreten können. Zur Entscheidung zwischen den beiden noch übrigen Angriffspunkten der Additionsrkk. (dem andern tertiären N-Atom und der primären Aminogruppe des Hydrazinrestes) argumentiert Vf. in folgender Weise: Das Benzyliden-p-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin bildet Salze und andere Additionsverbb.; da aber die Hydrazone normaler, sek., asymm. Hydrazine keine Salze u. Jodäthylate zu bilden vermögen, kann die Salzbildung etc. bei dem Hydrazon des *μ*-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins nur am zweiten, tertiären N-Atom angreifen; daraus folgt, daſs letzteres auch bei dem freien *μ*-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin der Fall ist, wodurch sich daſs Verhalten gegen HNO_2 und Cyansäure erklärt. Rückschlieſsend nimmt Vf. an, daſs auch bei sek. asymm. und bei primären Hydrazinen die Salzbildung nicht an der primären, sondern an der tertiären, besw. sek. Aminogruppe angreift, und interpretiert auf Grund dieser Annahme das Verhalten der Hydrazine gegen HNO_2.

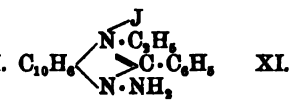
Darst. des *μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins:* Man suspendiert 10 g Dibenzyliden-*μ*-phenyl-n-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalin in 200 ccm Eg., fügt 3 bis 5 ccm konz. HCl zu und kocht bis zur völligen Lsg.; nach dem Abkühlen scheidet sich beim Eingieſsen in W. das Benzylidenhydrazon des *μ*-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins aus, das man entweder isoliert oder direkt durch Einleiten von Wasserdampf in Benzaldehyd und das salzsaure Salz des *μ*-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalins zersetzt. Die freie Base $C_{17}H_{13}N_3$ — V. bildet kleine, etwas bräunliche Blättchen (aus A.), F. 264° unter Zers.; swl. in sd. A., wl. in sd. Aceton. — *$C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl$* — VII.; schwach gelbliche Nädelchen aus A., F. 245°; ll. in h. A., wl. in h. W.; wird durch reines W. hydrolysiert. — *$(C_{17}H_{13}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$*: Aus Benzyliden-*μ* phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin in h. Eg. und sd. 10%ig. H_2SO_4; feine, schwach gelbe, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 240°. — *$C_{17}H_{13}N_3 \cdot HNO_3$*: schmutziggelbe Nadeln (aus A.), F. 176° unter Schwärzung und heftiger Gasentw.; zll. in sd. A. — *Pikrat*, $C_{23}H_{16}O_7N_6$: kleine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 205—206° unter Zers.; zll. in sd. A. — $(C_{17}H_{13}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$: lehmgelber Nd., unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{15}ON_3$ — VIII., kurze, farblose, derbe Prismen (aus A.), F. 192°; swl. in A. — *Phenylthiosemicarbazid*, $C_{24}H_{18}N_4S$ — IX.; feine, schmutziggelbe Nadeln (aus Aceton), swl. in sd. A. — *Jodäthylat*, $C_{19}H_{18}N_3J$ — X.; feine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 195—196° unter Schwärzung nach vorherigem Sintern und Braunwerden; sll. in sd. A.; gibt mit verd. HCl salzsaures *μ*-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin.

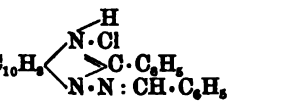
VIII. 

IX. 

Benzyliden-μ-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin, $C_{24}H_{17}N_3$ = IV.; B. aus Dibenzyliden-μ-phenyl-n-diamino-2,3-naphtodihydroglyoxalin (s. o.); ferner entsteht es durch 12-stdg. Kochen von μ-Phenyl n-amino-2,3-naphtoglyoxalin mit Benzaldehyd und A. Sehr feine, rein gelbe oder braungelbe Nadeln (aus A.), F. 169°; zll. in h. A., ll. in h. Eg., unl. in W. — $C_{24}H_{17}N_3 \cdot HCl$ = XI.; feine, hellgelbe Nadeln (aus







A.), sintert bei 210°, ist bei 285° noch nicht geschm.; in A. weniger l. als das freie Hydrazon. — $(C_{24}H_{17}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$: feine blafsgebe Nadeln, sintert bei 235°, ist bei 285° noch nicht geschm. — *Pikrat*, $C_{30}H_{20}O_7N_6$, feine, gelbe Nadeln, F. 248—249° unter starker Gasentw. und Schwärzung. — Das *Jodäthylat*, $C_{26}H_{22}N_3J$, entsteht durch 8-stdg. Erhitzen der Base mit Äthyljodid und absol. A. im Rohr auf 100°; feine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 218° unter Schwärzung; swl. in sd. A. — *o-Nitrobenzyliden-μ-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin*, $C_{24}H_{16}O_2N_4$, entsteht durch 18-stdg. Erhitzen von μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin, o-Nitrobenzaldehyd und A.; goldbraune Nadeln (aus A.), F. 217—218°; swl. in sd. absol. A. — Analog erhält man mit Salicylaldehyd *o-Oxybenzyliden-μ-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin*, $C_{24}H_{17}ON_3$; feine, schwach gelbliche Nadeln, F. 284° unter Schwärzung; äufserst wl. in sd. absol. A.

Durch Reduktion von Benzyliden-μ-phenyl-n-amino-2,3-naphtoglyoxalin mit Zinkstaub und Eg. (vgl. FRANZEN, J. f. pr. Chem. [2] **72**. 211; C. **1905**. II. 1244) entsteht neben Benzylamin und Dibenzylamin *μ-Phenyl-2,3-naphtoglyoxalin*, $C_{17}H_{12}N_2$ = VI.; Nädelchen oder Blättchen (aus Bzl.), F. 210—211°; sll. in A. u. Essigester, zll. in Bzl., wl. in Lg. — $C_{17}H_{12}N_2 \cdot HCl$: undeutlich kristalline, intensiv gelbe Flocken (aus sd. A.), sintert bei 170°, ist bei 285° noch nicht geschm. — $(C_{17}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$: flockiger, gelber Nd., swl. in sd. A. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 545—70. 22/6. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

F. Carlo Palazzo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 596—611. — C. **1905**. II. 900. 1184.) ROTH-Cöthen.

F. Carlo Palazzo und **N. Salvo**, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Acetylmalonsäureester*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 612—15. — C. **1905**. II. 1185.) ROTH-Cöthen.

F. Carlo Palazzo und **E. Carapelle**, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diacetylmalonester*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 615—18. — C. **1905**. II. 1236.) ROTH-Cöthen.

E. Azzarello, *Einwirkung von Hydroxylamin und von α-Benzylhydroxylamin auf den Trimethyloxykomensäureester*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 621—26. — C. **1905**. II. 901.) ROTH-Cöthen.

R. Fosse u. **A. Robyn**, *Einführung der Dinaphtopyryl- und Xanthylradikale in die elektronegativen Moleküle*. Die elektropositiven Radikale $O<(C_{10}H_6)_2>CH$ u. $O<(C_6H_4)_2>CH$ können 1 H-Atom der β-Ketonsäureester, β-Diketone, Malon- und Cyanessigester ersetzen. Die Vereinigung des positiven Radikals mit dem negativen kann erfolgen 1. durch einfaches Erhitzen der äquimolekularen Gemische, z. B. von Xanthydrol u. β-Keton- oder Cyanessigestern, 2. durch Einw. in essigsaurer Lsg., wie z. B. beim Xanthydrol und den β-Diketonen oder beim Dinaphtopyranol und dem Acetessigester, 3. durch doppelte Umsetzung zwischen Dinaphtopyrylbromid u.

den Na-Verbb. der β-Ketonester, β-Diketone, Malon- u. Cyanessigester. Alle diese Körper zerfallen sehr leicht wieder in ihre Komponenten; die Halogenwasserstoffsäuren spalten sie in wss. oder essigsaurer Lsg. in den negativen Körper und das Pyrylsalz. Ob die Bindung zwischen dem elektropositiven und negativen Radikal durch C oder O erfolgt, ist gegenwärtig noch unaufgeklärt.

Dinaphtopyrylacetessigester, $(O<[C_{10}H_6]_2>CH)(CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, farblose Kristalle, F. 116—118°. — *Xanthylacetessigester*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)(CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, weiße Kristalle, F. 87—89°. — *Xanthyläthylacetessigester*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)(CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5)$, aus der vorhergehenden Verb., Na u. C_2H_5J, Blättchen, F. 126—127°. — *Xanthylbenzoylessigester*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, weiße Nadeln, F. 80°. — *Dinaphtopyrylacetylaceton*, $(O<[C_{10}H_6]_2>CH)(CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, farblose Kristalle, F. 155—157°. — *Xanthylacetylaceton*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)(CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, weiße Nadeln, F. 141—142°. — *Dinaphtopyrylbenzoylaceton*, $(O<[C_{10}H_6]_2>CH)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, farblose Kristalle, F. 201—204° unter Zers. — *Xanthylbenzoylaceton*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$, weiße Kristalle, F. 171°. — *Dinaphtopyrylmalonester*, $(O<[C_{10}H_6]_2>CH)(C_2H_5OOC \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, farblose Kristalle, F. 109—110°. — *Dinaphtopyrylcyanessigester*, $(O<[C_{10}H_6]_2>CH)(CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, Kristalle, F. 158—159°. — *Xanthylcyanessigester*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)(CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5)$, weiße, sich schwach grün färbende Kristalle, F. 124—126°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 239—42. [23/7.*].)

DÜSTERBEHN.

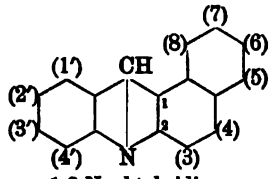
W. Meigen, *Brom-p-aminochinolin*. Nach CLAUS und SCHNELL nimmt in dem durch Bromieren von p-Aminochinolin erhältlichen Brom-p-aminochinolin das Br-Atom nicht, wie erwartet, die ana-Stellung ein, da sie beim Ersatz der NH_2-Gruppe durch Br eine bei 68° schm. Verb. erhielten, die sie als m-p-Dibromchinolin ansprachen. Die Oxydierbarkeit des Brom-p-aminochinolins zu einem Br-freien Chinolinazin (MEIGEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 747; C. **1906**. I. 1008), die der unwahrscheinlichen Ringschließung von einer β-Stellung zur anderen entsprechen würde, widerspricht der Ansicht von CLAUS und SCHNELL und bestimmte den Vf. zur Wiederholung des Nachweises für die Stellung des Br-Atoms. Die Unters. ergab, daß sich das Br-Atom in der ana-Stellung befindet.

Mit **E. Nottebohm** stellte Vf. Brom-p-aminochinolin nach der Vorschrift von CLAUS und SCHNELL dar; silberglänzende Kristallblättchen mit $2H_2O$, F. 67°, völlig lufttrocken F. 83°; F. der wasserfreien Verb. 127°. Die NH_2-Gruppe ist durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverb. mit A. nicht, wohl aber über das Hydrazin (Reduktion mit $SnCl_2$ und Kochen des Sn-Doppelsalzes mit Natriumacetat und $CuSO_4$) durch H ersetzbar; es entsteht *ana-Bromchinolin*. Letzteres gibt ein Nitroprod. vom F. 136°, das durch Reduktion und Ersatz der NH_2-Gruppe durch Br *o-ana-Dibromchinolin*, F. 127°, liefert. Die FF. der erhaltenen Körper lagen etwas tiefer als die der reinen Verbb., was durch die leichte Ersetzbarkeit des Br in den Br-Derivaten des Chinolins durch Cl begründet ist (HOWITZ, WITTE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1260; C. **1905**. I. 1409).

Die Konstitution des Brom-p-aminochinolins stellte Vf. noch auf folgendem Weg sicher: Beim Nitrieren von *ana-Bromchinolin* erhält man neben viel o-Nitroverb., die nur schwach basisch ist und sich beim Verdünnen der Reaktionsfl. schon zum größten Teil ausscheidet, wenig *p-Nitro-ana-bromchinolin*, das erst bei der Neutralisation mit NH_3 ausfällt. Letzteres gibt mit Fe und Essigsäure (zur Vermeidung eines Br-Austausches reduziert man nicht mit $SnCl_2$) ein mit dem durch Bromieren von p-Aminochinolin erhältlichen identisches *Aminobromchinolin*. — Beim Diazotieren des Brom-p-aminochinolins in bromwasserstoffsaurer Lsg. und Verkochen der Diazoverb. mit Cu_2Br_2 erhält man weiße Nädelchen eines sublimierbaren Dibromchinolins, $C_9H_5NBr_2$, F. 80—81°, das *p-ana-Dibromchinolin*

sein muſs, für das bisher der F. 135° angegeben wurde. Die Verb. ist auch aus *p-Bromchinolin* durch Nitrierung, Reduktion der Nitroverb. mit Fe und Essigsäure und Ersatz der NH_2-Gruppe nach SANDMEYER durch Br darstellbar. — $(C_9H_5NBr_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Kristalle. — *Jodmethylat*, aus p-ana-Dibromchinolin und Methyljodid durch 1-stdg. Erhitzen im Rohr auf 120°, gelbe Nädelchen aus h. W., F. 250°. — Mit rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 liefert p-ana-Dibromchinolin *o-Nitro-p-ana-dibromchinolin*, lange, schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 196°. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 248—53. 24/2. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

C. Baezner u. J. Georgiew, *Überführung von o-Nitro- und o,p-Dinitrobenzylchlorid in Akridinderivate.* Durch Reduktion des *o,p-Dinitrobenzylchlorids*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2Cl$, bei Ggw. von *β-Naphtol* entsteht nach BAEZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3082; C. **1904**. II. 1474) das *3'-Amino-1,2-naphtakridin*, wobei durch einige Modifikationen der älteren Darstellungsmethode die Ausbeute auf 80—85° der Theorie gesteigert werden kann. — Chlorhydrat. Rote Nädelchen; in W., verd. SS. und A. mit orangeroter Farbe u. grüner Fluoreszenz l. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{14}ON_2$. Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol und wenig Toluol; F. 267°; ll. in A., Essig- und verd. Mineralsäuren; unl. in Bzl., Ä., W.; die orangegelbe alkoh. Lsg. fluoresziert stark violettblau. — Chlorhydrat. Gelb; in W., A., verd. SS. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz l. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Braunrot; wl.; alkoh. Lsg. orangerot mit grüner Fluoreszenz. — $ZnCl_2$-Doppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2ZnCl_2$. Rote Nädelchen; ll. in W., A.; die verd. orangegelben Lsgg. fluoreszieren stark grün. — Chromat, $C_{17}H_{12}N_2 \cdot H_2CrO_4$. Braunrot, unl. — Durch 7 bis 8-stünd. Erhitzen mit der 10-fachen Menge 10%ig. verd. H_2SO_4 auf 200—210° geht die Aminoverb. in *3'-Oxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{11}ON$, über; gelbliche Nädelchen aus Nitrobenzol; schm. unscharf gegen 300—301°; unl. in Ä., Bzl., Lg.; wl. in A. mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz; sll. in Nitrobenzol, Anilin; die braungelben, alkal. Lsgg. scheiden beim Erwärmen infolge Dissociation der Salze das freie Oxynaphtakridin ab, das sich in der Kälte wieder l.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}ON \cdot HCl$. Rote Kristalle aus HCl-haltigem A.; ll. in W., A., Eg. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz; die roten Lsgg. in konz. H_2SO_4 und h. konz. HCl fluoreszieren stark grün. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}N(O \cdot COCH_3)$. Nädelchen aus Methylalkohol; F. 160°; l. in Bzl., Eg.; die verd. alkoh. Lsgg. fluoreszieren violett; bildet gelbe Salze; wird von Alkalien leicht verseift. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{15}O_2N$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 186,5—187°; l. in Nitrobenzol, Eg., Chlf. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; wl. in Ä.; die alkoh. Lsgg. fluoreszieren violett; Lg. in konz. H_2SO_4 gelb mit grüner Fluoreszenz; ebenso verhalten sich die Lsgg. der gelben Salze in A. — *3'-Amino-7-oxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{12}ON_2$, scheidet sich bei der Reduktion von o,p-Dinitrobenzylchlorid mit $SnCl_2$ + HCl in Ggw. von *2,7-Dioxynaphtalin* in granatroten Kristallen des Zinndoppelsalzes ab; zerlegt man letzteres mit h. W., so erweist sich nur ein Teil des Prod. als in NaOH l., während der Rest aus einem alkaliunl., durch Kondensation von 1 Mol. Dioxynaphtalin mit 2 Mol. Dinitrobenzylchlorid hervorgegangenen Diakridin besteht. Das Aminooxynaphtakridin wird aus dem alkal. Filtrat durch wenig Essigsäure gefällt. Ausbeute ca. 58% der Theorie. Orangegelbe Nädelchen aus Nitrobenzol; F. 180°; ll. in Nitrobenzol, Anilin; wl. in Bzl., Toluol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz, in w. W., A. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz; aus den roten Lsgg. in konz. Mineralsäuren fällt W. die ebenfalls roten Salze. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}ON_2 \cdot$



1,2-Naphtakridin.

HCl. In W., A., Eg. mit orangeroter Farbe und orangegrüner Fluoreszenz l.; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot, in konz. HCl und HNO_3 rot; färbt tannierte Baumwolle orangebraun. — *N-Acetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol; F. 283—285°; unl. in Ä., Lg., Bzl; ll. in A. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz; l. in Alkalien; wird durch SS. leicht verseift. — *O,N-Dibenzoylderivat*, $C_{31}H_{20}O_3N_2$. Bronzegelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 212—215°; wl. in Alkoholen mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz, in Bzl. u. Toluol mit gelber Farbe und blauvioletter Fluoreszenz; unl. in Alkalien; die dunkelbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün u. färbt sich auf Zusatz von W. rot; die gelblichen Lsgg. in konz. HCl u. HNO_3 liefern beim Verdünnen gelbe Salze; beim Erhitzen färben sie sich rot, und W. fällt dann ebenfalls rote Salze. — Wird das Aminooxyderivat mit 10%ig. H_2SO_4 6 Stdn. auf 190—205° erhitzt, so entsteht *3',7-Dioxy-1,2-naphtakridin*; braune Schüppchen; swl., außer in Alkalien. — *Dibenzoylderivat*, $C_{31}H_{19}O_4N$. Kristalle aus A.; F. 198—201°. — *3',7-Diamino-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{13}N_3$, bildet sich zu 64—65% der Theorie, neben dem in Alkalien l. 3'-Amino-7-oxy-1,2-naphtakridin, durch Reduktion von o,p-Dinitrobenzylchlorid in Ggw. von 7-Acetylamino-2-naphtol. Hellbraune Nädelchen aus Nitrobenzol + Toluol; F. 180°; sll. in Eg. mit weinroter Farbe; die braunrote Lsg. in viel A. fluoresziert grün; die intensiv roten Salze färben tannierte Baumwolle braunrot.

(Mitbearbeitet von **A. Gardiol.**) Wird *o-Nitrobenzylchlorid* unter Zusatz von *2,6-Dioxynaphtalin* mittels $SnCl_2$ + HCl reduziert, so erhält man das *6-Oxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{11}ON$. Kristalle aus Nitrobenzol; F. 212°; unl. in Ä., Bzl., wl. in A., ll. in w. Nitrobenzol, Eg.; ll. in verd. NaOH mit orangegelber Farbe. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}ON \cdot HCl$. Wl. in W., A., ll. in Eg. — Analog entstand mit o,p-Dinitrobenzylchlorid das *3'-Amino-6-oxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_{12}ON_2$. Mkr., gelbbraune Nädelchen aus Nitrobenzol; F. 218—220°. — *Acetylderivat*. Kristalle aus Bzl.; F. 263°. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}ON_2 \cdot HCl$. F. 168°; mit roter Farbe ll. in W. und A., schwerer in Eg. — Das *2,3-Dioxynaphtalin* lieferte mit den Reduktionsprodd. des o-Nitro- u. o,p-Dinitrobenzylchlorids in Alkalien unl. Diakridinderivate; wurde es aber mit Dimethylsulfat in alkal. Fl. zuvor in *2-Oxy-3-methoxynaphtalin* (Nädelchen aus Lg.; F. 65°; Kp. 285°) umgewandelt, so verlief die Kondensation mit Dinitrobenzylchlorid in $SnCl_2$-Lsg. normal unter B. von *3'-Amino-3-methoxy-1,2-naphtakridin*, $C_{17}H_9N(NH_2)(OCH_3)$, welches über das durch k. konz. HCl innerhalb einiger Tage wieder verseifbare Acetylderivat gereinigt wurde. Gelbe Kristalle aus Toluol; F. 137°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangebraun mit starker, grüner Fluoreszenz; l. in Bzl. mit orange-, in Toluol mit hellgrüner Farbe; die Lsgg. in w. A., sowie in viel Ä. fluoreszieren grün. Das Chlorhydrat schm. bei 212°. — *3'-Acetylamino-3-methoxy-1,2-naphtakridin*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Kristalle aus Methylalkohol; F. 187°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2438—47. 21/7. [5/7.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

A. Ladenburg, *Über das Isoconiin und die Synthese des Coniins*. Die Charakterisierung des Isostilbazolins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3688; C. **1904**. II. 1508) als chemisches Individuum veranlaßten den Vf., auch das *Isoconiin* (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 854; **29**. 2706; C. **93**. I. 890; **97**. I. 50; WOLFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2615; **29**. 1956; C. **94**. II. 764; **96**. II. 495) in reinem Zustande zu gewinnen. Hierfür wurde bei neueren, in größerem Maßstabe ausgeführten Verss. die Kristallisation des d-weinsauren Salzes benutzt, um das r- und l-Coniin zu entfernen, und die Behandlung des Pt-Doppelsalzes mit Ä.-A. zur Trennung von d-Coniin. Das auf diesem Wege gewonnene Isoconiin zeigte ein nicht ganz konstantes, aber stets höheres Drehungsvermögen als das d-Coniin. Die gleiche Beobachtung hatte der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 858. 3062; C. **94**. I. 870; **95**. I. 69; vgl. WOLFFENSTEIN, l. c.; SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges.

38. 595; C. **1905.** I. 750) bereits früher gemacht; sie führte ihn zu der Annahme, daſs das Drehungsvermögen des d-Coniins infolge Verunreinigung mit Isoconiin herabgedrückt werde. Diese Annahme ist nach dem jetzigen Befund, wonach das Isoconiin stärker als das d-Coniin dreht, ausgeschlossen. In dem synthetischen Coniin liegt das Isoconiin vor. Es ist ein Isomeres des d-Coniins u. gleicht diesen in fast allen Eigenschaften, unterscheidet sich aber von diesen durch sein höheres Drehungsvermögen. — Die von dem Vf. aufgestellte Theorie des dreiwertigen, asymmetrischen N ist hiermit sichergestellt.

Während früher durch Erhitzen von Pikolin und Paraldehyd im Rohr auf 250 bis 260° direkt das Allylpyridin gewonnen wurde, hat der Vf. jetzt durch Erhitzen molekularer Menge von α-Pikolin und Paraldehyd mit dem gleichen Volumen W. im Autoklaven auf 150° zunächst das *Methylpikolylalkin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Kp_{18}. 116—120°, dargestellt. Dieses gab bei 10-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 185° ein Gemenge von *Allylpyridin* (*Isoallylpyridin*), $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot CH_3$, und *Chlorpropylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Bei der Reduktion des Gemenges mit Na und absol. A. entsteht *das racemische Coniin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus dem durch Weinsäure das *Isoconiin*, $C_8H_{17}N$, erhalten wurde. — *Isoconiin*, Kp. 167° (korr.), D^{17}. 0,8472, $[\alpha]_D$ = 19,2 (Mittel). — $C_8H_{17}N \cdot HCl$. F. 221—222°. — $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. F. 174°. — $C_8H_{17}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. F. 54—55° (lufttrocken). — Die kristallographische Unters. des Pt-Salzes und des Bitartrats zeigte für diese Körper dieselben Formen und Winkel wie die entsprechenden Salze des d-Coniins. — Bei 8-stdg. Erhitzen mit KOH auf 240—248° ging das Isoconiin teilweise in *d-Coniin* über, das aus dem Gemenge als Pt-Salz isoliert wurde. — Beim 8-stdg. Erhitzen des Isoconiins ohne Zusatz von KOH auf 290—300° entstand fast reines *d-Coniin*. Hiermit ist die vollständige Synthese des d-Coniins durchgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39.** 2486—91. 21/7. [2/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

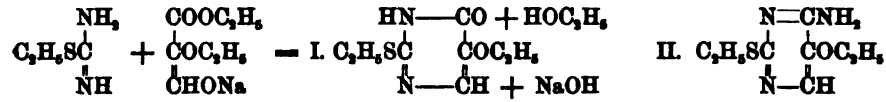
E. Léger, *Über die Konstitution des Hordenins.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 108; C. **1906.** I. 565.) $KMnO_4$ oxydiert das Hordenin in saurer und alkal. Fl. lediglich zu Oxalsäure, ebenso Chromsäure. Bei der Oxydation mittels HNO_3 in der Hitze entsteht ein Gemisch von Prikrin- u. Oxalsäure. Unterwirft man eine Lsg. des in farblosen Nadeln kristallisierenden Hordeninmethylhydrats der Dest. nach HOFMANN, so erhält man Trimethylamin, eine geringe Menge eines farblosen, in W. untersinkenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles von angenehmem, aromatischem Geruch und einen amorphen Rückstand von Phenolcharakter. Die beiden letzteren Körper wird Vf. später näher untersuchen. Auf Grund der Resultate der vorliegenden Arbeit erteilt Vf. dem Hordenin vorläufig die Konstitution $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143.** 234—36. [23/7.*].) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson u. **Elmer V. Mc Collum**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über Methoden zur Synthese von Isobarbitursäure und 5-Oxycytosin.* (14. Mitteilung.) CONRAD (LIEBIGS Ann. **219.** 28) hat gezeigt, daſs Äthylglykolsäureäthylester in Bzl. bei Ggw. von Na eine innere Kondensation erleidet und in das Na-Salz des α,γ-Diäthoxyacetessigsäureäthylesters übergeht. Analog kondensiert sich Äthylglykolsäureester mit Ameisensäureäthylester entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_5OCH_2CO_2C_2H_5 + HCO_2C_2H_5 + Na = C_2H_5OH + C_2H_5OC:(CHONa) \cdot CO_2C_2H_5 + H$$

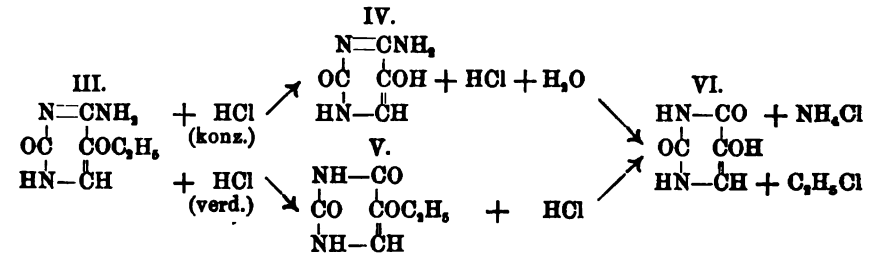
unter B. des *Na-Salzes des α-Äthoxy-β-oxyakrylsäureäthylesters.* (Auch mit Phenoxyessigsäureester kondensiert sich Ameisensäureester bei Ggw. von Na, wobei quantitativ das Na-Salz des α-Phenoxy-β-oxyakrylsäureesters gebildet wird. Vff.

beabsichtigen, Ameisensäureester noch mit anderen Glykolsäureestern zu kondensieren und die Rkk. dieser neuen Klasse substituierter Akrylsäureester zu untersuchen.) Wird das Na-Salz des *α*-Äthoxy-*β*-oxyakrylsäureesters in wss. Lsg. mit der ber. Menge Pseudoäthylthioharnstoff versetzt, so entsteht *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin* (I.). Dieses Merkaptopyrimidin geht beim Erhitzen mit HCl

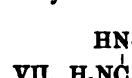


praktisch quantitativ in *Isobarbitursäure* (VI.) über. Als Zwischenprod. wird dabei zunächst unter Abspaltung von Merkaptan *2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin* (V.) gebildet.

Die einzige bisher bekannte Methode zur Darst. von Isobarbitursäure ist die von Behrend (Liebigs Ann. **229**. 39) angegebene Methode der Reduktion von Nitrouracil mit Sn und HCl. Diese eignet sich nicht zur Darst. größerer Mengen, weil nur 30—45% Ausbeute an Isobarbitursäure erhalten werden, während der Rest des Nitrouracils in Aminouracil übergeführt wird. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin geht beim Erwärmen mit $POCl_3$ glatt in *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin* über, das beim Erhitzen mit konz. alkoh. NH_3 in theoretischer Ausbeute *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-aminopyrimidin* (II.) gibt. Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieses Aminopyrimidins gegen HCl. Durch mehrere Zwischenstufen geht es beim Erwärmen mit HCl in Isobarbitursäure über. Zunächst wird Merkaptan abgespalten und *2-Oxy-5-äthoxy-6-aminopyrimidin* (*5-Äthoxycytosin*) (III.) gebildet. Dieses reagiert je nach der Konzentration der HCl in zweierlei Weise. Bei Einw. konz. S. wird die C_2H_5-Gruppe als C_2H_5Cl abgespalten und *2,5-Dioxy-6-aminopyrimidin* (*5-Oxycytosin*) (IV.) gebildet, während bei Einw. verd. S. neben NH_4Cl *2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin* (V.) entsteht. Beide Verbb. werden durch überschüssige HCl in Isobarbitursäure (VI.) übergeführt:



Das Na-Salz des *α*-Äthoxy-*β*-oxyakrylsäureesters kann auch zur Darst. von 5-Oxyderivaten des Isocytosins (Wheeler und Johnson, Amer. Chem. J. **29**. 492; C. **1903**. I. 1310) benutzt werden. Mit Guanidin kondensiert es sich zu *2-Amino-5-äthoxy-6-oxypyrimidin* (*5-Äthoxyisocytosin*) (VII.).



Experimentelles. *Na-Salz des α-Äthoxy-β-oxyakrylsäureäthylesters*, $NaO \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. B. Ä., der die ber. Menge Na enthält, wird langsam mit einem Gemisch äquimol. Mengen Ameisensäureäthylester u. Äthylglykolsäureäthylester versetzt. Das hygroskopische und in Ä. sll. Salz wurde nicht isoliert. Für die weiteren Kondensationen wurde eine wss. Lsg. des Rückstandes benutzt, der nach dem Verdunsten des Ä. im partiellen Vakuum zurückbleibt. — *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}O_2N_2S$ (I.). B. 80 g HBr-Salz des Pseudoäthylthioharnstoffs wird in ca. 150 ccm k. W. gelöst, eine konz. wss. Lsg. der dimolekularen Menge Na-Salz des *α*-Äthoxy-*β*-

oxyakrylsäureesters u. eine Lsg. der äquimol. Menge KOH (24,5 g gesetzt. Das Gemisch wird 1 Stde. lang bei gewöhnlicher Tem und dann 1 Stde. lang auf dem Wasserbade gekocht. Nach mit Essigsäure, unter Vermeidung eines Überschusses, angesäuert Prismen (aus A.), F. 169°, wl. in h., unl. in k. W. Das Merk fest gebunden und kann nicht in der üblichen Weise durch K gespalten werden. Bei 4-stdg. Erhitzen mit 20%iger HCl auf 1 kristallinische Substanz erhalten, die wahrscheinlich ein Gemis säure und 2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin darstellt. Bei 3-stdg. HCl auf 145—155° wird glatt *Isobarbitursäure*, $C_4H_4O_3N_2$ (VI.), die sich bei ca. 300° ohne zu schmelzen zers.) gebildet. — B 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin mit $POCl_3$ wird zunäch von $POCl_3$ u. Chlorpyrimidin erhalten, die von k. W. nicht verä erst bei Einw. von h. W. *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrim* gibt. Prismen (aus Lg.), F. 46°, l. in k. A., Bzl., kann stundenl änderung eintritt, mit W. gekocht werden. Bei 3-stdg. Erwärmen konz., alkoh. NH_3 auf 150—160° entsteht *2-Äthylmerkapto-5-äthox* $C_8H_{12}ON_2S$ (II.), rhombenförmige Prismen (aus W. oder A.), F. und A. — Wird das Aminopyrimidin mit 20%ig. HCl 4 Stdn. erhitzt und das Reaktionsgemisch auf $^3/_4$ seines Volumens einge sich zunächst etwas Isobarbitursäure aus. Das saure Filtrat wi Volumen eingedampft und gibt dann *2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimi* Strahlenförmig angeordnete Aggregate von Prismen (aus W.), d bräunen u. bei 260—280° (je nach Art des Erhitzens) unter Au in SS. Wird die Mutterlauge vom 2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidi Temperatur verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein kristallinisc dessen wss. Lsg. sich beim Zusatz von NH_3 *2-Oxy-5-äthoxy-6-aminop cytosin*), $C_6H_9O_3N_3$ (III.), ausscheidet. F. 300° (scharf), ll. in w $C_6H_9O_3N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, verzweigte Kristalle, F. 229—231° bei lang Wird 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-aminopyrimidin mit konz. HC 150° erhitzt, das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade zur Sir dampft, in 10 ccm W. gelöst und mit NH_3 versetzt, so erhält *aminopyrimidin* (*5-Oxycytosin*), $C_4H_5O_3N_3$ (IV.). Prismatische K halb 280° nicht schmelzen. Pikrat, $C_4H_5O_3N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, kreuz Prismen, die oberhalb 220° sintern, sich oberhalb 240° langsa 270° nicht aufbrausen. Bei 3-stdg. Erhitzen des Merkaptopyrimi auf 150—160° wird hauptsächlich Isobarbitursäure gebildet.

Analog wie die entsprechende Äthylmerkaptoverb. wurde *äthoxy-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{10}O_3N_2S$, dargestellt. Gedrungene Pr W.), F. 190°, unl. in k. W.

Mit **Carl O. Johns**. *2-Amino-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*, C_6 82 g Guanidincarbonat werden in W. gelöst und mit einer Lsg. versetzt. Das Filtrat wird einer wss. Lsg. von 90 g Na-Salz d akrylsäureesters zugesetzt. Nach 24-stdg. Stehen wird mit Essig die Lsg. auf dem Dampfbade konz. und die Base mit einer k., Lsg. gefällt. Das Hg-Salz wird mit H_2S zers., das Filtrat zur und die wss. Lsg. des Rückstandes nach der Entfärbung mit versetzt. Die in verschobenen Prismen sich ausscheidende Ba Sulfat, $(C_6H_9O_3N_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, aus dem beim Digerieren mit die freie Base in reinem Zustande erhalten wird. Mikroskop W.), F. 248°. (Journ. of Biol. Chem. 1. 437—49. Juni. Sheffield

Carl Neuberg, *Zur Kenntnis des Tryptophans.* Bei der Darst. von Tryptophan nach HOPKINS und COLE erleichtert folgende vom Vf. vorgeschlagene Modifikation die Beschaffung eines reinen Materials. Bei der zweiten Fällung mit Merkurisulfat werden die ersten, fast allein aus Cystin-, resp. Cysteïn-Hg bestehenden Anteile verworfen, das Filtrat mit H_2S behandelt, dessen Überschuſs ausgetrieben. Dann wird mit Bleicarbonat im Überschuſs (bei Anwendung von 1 kg Kaseïn 100 g $PbCO_3$ oder PbO) versetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, NH_3 bis zum Auftreten schwachen NH_3-Geruches hinzugefügt und noch $^1/_4$ Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten fällt man gel. Pb mit H_2S und verdampft auf dem Wasserbad. Ohne Verfärbung scheidet sich nun beim Einengen Tryptophan rein weiſs ab. Nach diesem Verf. gewonnenes schon analysenreines Tryptophan kann man ohne Einbuſse aus W. oder verd. A. umkristallisieren. Ausbeute: 7—8 g aus 1 kg gut verdautem Kaseïn. (Charité-Ann. **30**. Sep. v. Vf.) RONA.

Physiologische Chemie.

Stefano Mancini, *Untersuchungen über die im Organismus an das Nukleoproteïd gebundene Pentosenmenge und Beitrag zur Pathogenese der chronischen Pentosurie.* Die Unterss. des Vfs. zeigen, daſs weder Hunger, noch Pankreasexstirpation, noch Vergiftung mit Phloridzin oder mit Phosphor die an Nukleoproteïd gebundene Pentosenmenge vermindern können. Bei normalen Hunden wurde an *l-Xylose* gefunden (Best. nach COUNCLER-KRÖBER) im Mittel in der Leber 0,1237%, im Muskel 0,0327%, im Pankreas 0,3366%, in der Milz 0,0834%, in der Niere 0,0772%, im Gehirn 0,0357%, im Darm 0,0612%. — Bei pankreaslosen Hunden im Mittel in der Leber 0,131% l-Xylose, im Muskel 0,0394%; bei phloridzindiabetischen Hunden im Pankreas 0,4150%, in der Milz 0,0951%, in der Niere 0,0891%, im Gehirn 0,0371%. Bei mit Phosphor vergifteten und hungernden Hunden in der Leber 0,1371%, im Muskel 0,0501%, im Pankreas 0,4151%, in der Milz 0,0801%, Niere 0,0841%, im Gehirn 0,0411%. (Die Prozente sind auf die frische Substanz bezogen.) — Die Organpentose ist nach aller Wahrscheinlichkeit nicht die, die im Harn bei der Pentosurie gefunden wird. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 309—27 u. 337—50. Juli-August [März]. Siena. Clinica medica generale della R. Univ.) RONA.

M. Tswett, *Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen.* Vf. prüfte das Verhalten verschiedener Lösungsmittel gegen die Blattfarbstoffe. Als Untersuchungsobjekte dienten *Plantago*-Arten und *Lamium album*. Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton, Acetaldehyd, Ä., Chlf. lösen sowohl bei frischen, als bei trockenen Blättern alle Farbstoffe gleichmäſsig und reichlich auf. — Durch PAe. und Petroleumbenzin werden auſser Karotin nur Spuren anderer Farbstoffe gelöst. Gekochte oder nur bei höherer Temperatur erwärmte Gewebe liefern grüne Auszüge. — Bzl., Xylol, Toluol, Schwefelkohlenstoff stehen in ihrer Wrkg. auf die Blattfarbstoffe zwischen den beiden erwähnten Gruppen von Lösungsmitteln. — Es genügt, dem PAe. etwas absol. A. (10% für frische, 1% für trockene Blätter) oder Aceton oder Ä. zuzusetzen, um eine schön grüne Lsg. zu erhalten. Der A. wirkt hier physikalisch, nicht chemisch, indem die Adsorption der Farbstoffe, die mechanische Affinität der Stoffe zum Chloroplastenstroma durch A. oder Ä. — nicht aber durch PAe. — überwunden wird. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daſs Zellulose (Filtrierpapier), wie auch alle in Petrolkohlenwasserstoffen unl. festen Körper, die Chlorophyll adsorbieren, in feinem, pulverförmigem Zustande angewandt, dessen PAe.-Lsg. teilweise oder vollständig entfärben. Vf. gibt eine Übersicht der daraufhin untersuchten Körper (cf. Original).

— Wird die petrolätherische Chlorophyllsg. mit dem Adsorptionsmittel zusammengeschüttelt, so reifst letzteres die Farbstoffe nieder, und bei einem gewissen Überschufs desselben bleibt nur Karotin in Lsg, das der Adsorption entgeht. Der grüne Nd. wird mit PAe. sorgfältig ausgewaschen, dann mit alkoholhaltigem PAe. behandelt, wodurch man eine schöne grüne Lsg. erhält, die mit 80%ig. A. entmischt werden kann. Die petrolätherische Phase (blaugrün) enthält hauptsächlich die Chlorophylline, die unteren, gelben Phasen vornehmlich die Xantophylle. Näheres über die Trennung der Farbstoffe, wie über die chromatographische Methode des Vfs. cf. Original. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 316—23. 25/7. [21/6.] Warschau. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) ROna.

Wyndham R. Dunstan, T. A. Henry und **S. J. M. Auld**, *Cyanbildung in Pflanzen. IV. Teil. Das Vorkommen von Phaseolunatin im gewöhnlichen Flachs (Linum usitatissimum).* (Vgl. Proc. Royal Soc. London **72**. 285; C. **1903**. II. 1333.) Zur Isolierung des *Glucosids* werden Stamm, Blätter u. Wurzel von *Linum usitat.* bei 40° getrocknet, gepulvert und mit 90%ig. A. extrahiert, der A. zum gröfsten Teil abdestilliert, der Rückstand in W. gegossen, dekantiert, mit Bleiacetat entfärbt, mit H_2S behandelt und bei vermindertem Druck bis zum Sirup eingedampft. Der Sirup wird in A. gel., in die 6-fache Menge Ä. eingegossen, von der ausgeschiedenen Dextrose und Kaliumnitrat abfiltriert, der Ä. abgedampft, der Rückstand wieder in A. gel. und in Ä. gegossen, von der ausgeschiedenen Dextrose mit wenig Glucosid abfiltriert, abgedampft. Nach wenigen Tagen scheiden sich aus dem Sirup massenhaft in Rosetten geordnete Nadeln, die, aus A. umkristallisiert, mit dem aus dem Phaseolus lunatus gewonnenen *Phaseolunatin* identisch sind. F. 138° (korr.), $[\alpha]_D = -27{,}4°$, in A. bei 15°; von bitterem Geschmack. Gewonnen wurden 0,3 g. — Die Hydrolyse des Glucosids mit 10%ig. HCl lieferte Blausäure und Aceton. — Aus den gereinigten Extrakten des Flachses konnte ein bei 78—80° schmelzender, FEHLINGscher Lsg. nicht reduzierender, schwach rechtsdrehender Zucker (Raffinose?) in geringen Mengen isoliert werden. Das Enzym wurde durch Maceration fein zerkleinerter Linsensamen mit W. präpariert. Dieser Extrakt spaltet — wie Emulsin — Amygdalin und Salicin und hydrolysiert, zu einer wss. Lsg. eines Flachsextraktes hinzugefügt, schnell das darin enthaltene Phaseolunatin unter B. von Aceton und Blausäure. Wahrscheinlich ist sowohl im Phaseolus lunatus, als im Flachssamen dasselbe emulsinartige Enzym enthalten. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 145—52. 7/8. [10/5.*] Imperial Inst. Scientific Department.) ROna.

Wyndham R. Dunstan, T. A. Henry und **S. J. M. Auld**, *Cyanbildung in Pflanzen. V. Teil. Das Vorkommen von Phaseolunatin in Cassava (Manihot Aipi und Manihot utilissima).* Die getrocknete Wurzel von Cassava lieferte nach Extraktion mit A. und Hydrolyse des alkoh. Rückstandes mit HCl ca. 0,009%, die getrocknete Rinde 0,035% Blausäure. Die Isolierung des Phaseolunatins, wie dessen Hydrolyse und die Präparation des Enzyms geschah wie bei Linum usit. (siehe vorsteh. Ref.). Cassava enthält nach den Unterss. der Vff. ebenfalls ein Blausäure lieferndes Glucosid, wie auch ein Enzym, das befähigt ist, das Glucosid zu spalten. Das Auftreten eines und desselben Glucosids, des Phaseolunatins, in so verschiedenen Pflanzen wie Phaseolus lunatus, Linum usit. und Manihotarten ist bemerkenswert. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 152—58. 7/8. [10/5.*] Imperial Inst. Scientific Department.) ROna.

W. Zaleski, *Über die Rolle der Enzyme bei der Umwandlung organischer Phosphorverbindungen in keimenden Samen. Vorläufige Mitteilung.* Um die Natur der Verwandlungen, die die organischen Phosphorverbb. während der Keimung der

Samen erleiden, zu studieren, wurden Keimlinge von *Lupinus angustifolius* in verschiedenen Altersstadien bei 37—39° getrocknet, gepulvert und das Mehl zu Autodigestionsverss. genommen. Aus den Verss. ist ersichtlich, daſs die phosphorhaltigen Eiweiſsstoffe u. Phosphatide (hauptsächlich Lecithin) sich durch Enzyme unter der B. anorganischer Phosphate zersetzen. — Die l. organischen Phosphorverbb. fallen einer enzymatischen Zers. anheim, da die Menge von Phosphaten, die bei der Autodigestion der Keimlinge sich ansammeln, etwas gröſser ist, als die Menge der Phosphate, die durch Zerfall nur der Eiweiſsstoffe und Phosphatide entstehen könnte. Weitere Verss. machen es wahrscheinlich, daſs die Phosphorabspaltung aus Eiweiſsstoffen und die proteolytische Zers. derselben unabhängig voneinander stattfinden können. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 285—91. 25/7. [12/6.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Kabinet.) RONA.

R. Chodat, *Zur spezifischen Wirkung der Peroxydase — eine Prioritätsfrage.* Die kürzlich von BACH (S. 260) gemachten Mitteilungen über die Tyrosinase und das Verhalten des Tyrosins gegen Peroxydase-H_2O_2 veranlaſst den Vf. darauf hinzuweisen, daſs er bereits im vorigen Jahre in einem Vortrage „Les ferments oxydants“ (Schweiz. Wchschr. f. Pharm.) das gleiche Thema behandelt hat. Er hat hier den Nachweis erbracht, daſs Tyrosin durch Peroxydase-H_2O_2 nicht oxydiert werden kann. Auch ist dort die Idee der spezifisch wirkenden Peroxydasen ausgesprochen. — Für den Existenznachweis einer spezifischen Tyrosinaseperoxydase genügen die BACHschen Verss. nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2506—7. 21/7. [5/7.] Genf. Pflanzenchem. Lab.) SCHMIDT.

W. Zaleski, *Zur Frage über den Einfluſs der Temperatur auf die Eiweiſszersetzung und Asparaginbildung der Samen während der Keimung.* Verss. an Samen von *Lupinus angustifolius* zeigen, daſs die Temperatur einen Einfluſs nur auf die Geschwindigkeit der Eiweiſszers. und Asparaginbildung ausübt, ohne dabei den Charakter dieser Prozesse zu ändern. Im ganzen zersetzen, resp. bilden sich die gleichen Mengen der Eiweiſsstoffe und des Asparagins während der Keimung der Samen bei den verschiedenen Temperaturen, nur verlaufen diese Prozesse für die betreffenden Temperaturen mit verschiedener Geschwindigkeit. So wurden je 75% der Eiweiſsstoffe unter B. von 58% Asparagin zers. bei 5° nach 50, bei 17° nach 20, bei 36° nach 10 Tagen der Keimung. Die täglichen Schnelligkeiten des Eiweiſsverlustes und der Asparaginzunahme stehen demnach untereinander in den Beziehungen 1 : 2,5 : 5, entsprechend der VAN'T HOFFschen Regel für die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Rkk. Die Temperatur hat hingegen keinen qualitativen Einfluſs auf die Eiweiſsumwandlung während der Keimung der Samen, da das Verhältnis der Eiweiſsstoffe zum gebildeten Asparagin bei den verschiedenen Temperaturen nahezu das gleiche bleibt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 292—95. 25/7. [12/6.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Kabinet.) RONA.

W. Palladin u. S. Kostytschew, *Anaerobe Atmung, Alkoholgärung und Acetonbildung bei den Samenpflanzen.* (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 273—85. 25/7. [25/5.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ. — C. **1906**. II. 616.) RONA.

A. Herzfeld, *Welches sind die Ursachen der Bildung von Raffinose in den Rüben?* Nach den bisherigen Forschungen ist als sicher anzunehmen, daſs die Raffinose bereits in der Rübe fertig gebildet wird und nicht erst im Betriebe entsteht. Vortragender zeigt, daſs die experimentell nicht zu belegende Auffassung, daſs die *Pektinstoffe* der Rübe unter gewissen Verhältnissen (nach Frost oder ungünstigen Witterungsperioden) in Lsg. gebracht und zum Teil in reduzierende

Zucker verwandelt werden und aus ihnen in Verb. mit den Ko zuckers Raffinose gebildet wird, durch eine Reihe von Beobachtu namentlich durch das Auftreten kristallisierter Raffinose in de menden Speisesirupen der Strontianraffinerien u. der Strontianm Saftfabriken bestätigt wird. Auch für die unter ungünstige nissen stehende Kampagne 1905/06 sind ähnliche Erscheinunge Rohzucker, Melassen u. Abläufe, von denen eine Anzahl Anal Jahren mitgeteilt werden, zu erwarten. (Z. Ver. Rübenzuck. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Z

H. Cousin, *Über die Fettsäuren des Cephalins.* Zur Darst. THUDICHUM, Die chemische Konstitution des Gehirns des Me erschöpft man getrocknetes Ochsenhirn mit Chlf., filtriert den das Lösungsmittel, behandelt den Rückstand mehrmals mit fernung des Cholesterins, zieht ihn mit dem doppelten Gewich äth. Lsg. und fällt sie mit dem 4—5-fachen Volumen A. aus. rohe Cephalin löst man wiederum in Ä., fällt es von neuem m es mehrmals mit sd. A. u. trocknet es im Vakuum. Ausbeute 5 Hirns. Das gewonnene Cephalin ist eine wachsartige M. vo die bald in Braunrot übergeht, unl. in W. und Aceton, swl. i wl. in Essigester, schm. unter Zers. Die Analyse lieferte 3,73- bis 1,86% N. Das Cephalin läfst sich durch SS. und Alkalien seifen, als das Lecithin. Durch 2—3stdg. Erhitzen mit verd. HCl in Stickstoffbasen und ein Gemisch von Fett- u. komplexen Gl zerlegt. Letzteres lieferte beim darauffolgenden 10—15stdg. Kalilauge am Rückflufskühler Glycerophosphorsäure, $C_3H_9O_6P$, f Die festen Fettsäuren bestehen vornehmlich aus Stearinsäure, di *Cephalinsäuren*, gehören, wie Vf. gefunden hat, in die Linolsäu THUDICHUM angibt, zu den ungesättigten SS. mit 3 O-Atomen zugegen. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 101—8. 1/8. [4/7.*].)

J. Wohlgemuth u. **C. Neuberg**, *Zur Frage des Vorkomme im normalen Harn.* Da das Verf. von EMBDEN u. REESE (Bei u. Pathol. **7**. 411; C. **1906**. I. 483) eine sekundäre Erzeugung ausschliefst, haben Vff. mittels der Naphtyl-i-cyanatmethode (Be **38**. 2359; C. **1905**. II. 459) den Harn auf Vorhandensein von sucht. Aus 8 l Harn konnten 0,8 g Bariumnaphtylcyanatglyko 0,2 g Glykokoll (0,0025%) entsprechend. Es finden sich dem formiert, keine physiologisch irgendwie in Betracht kommende (Mediz. Klinik **1906**. Nr. 6. Sep.-A. v. Vf.)

J. Papasotiriou, *Einige Beobachtungen über den Einfluſs Pepsin.* Schon 9-stdg. Einw. von Faulflüssigkeit zerstört die vollständig. Eine solche Fl. wirkt nicht anders, als ob kein Pep wäre. Verss. mit Reinkulturen von Bac. fluorescens, Bacter. p gaben ein analoges Resultat. (Arch. f. Hyg. **57**. 269—72. A Würzburg.)

A. Bach, *Oxydationsprozeſs in der lebenden Zelle.* Zusam der Arbeiten des Vfs. über den Mechanismus der Oxydationen lebenden Zelle ablaufen. — Über die Rolle der Peroxyde in lebenden Zelle bildet sich Vf. zum Schlusse auf Grund der

über den Mechanismus der langsamen Verbrennungen im allgemeinen und über die oxydierenden Fermente in den Organismen folgende Hypothese. Die B. der Peroxyde, als eine notwendige Phase bei allen langsamen Oxydationen ist ein konstanter Faktor im Leben der Zellen, an welchen diese durch B. dreierlei spezifischer Fermente, der Oxygenasen, der Peroxydasen und der Katalase, sich anpassen. Die *Oxygenasen* fixieren den atmosphärischen Sauerstoff unter intermediärer B. der Peroxyde; diese, in verd. Zustande wenig aktiv, werden durch die *Peroxydasen*, ähnlich wie H_2O_2 durch Eisensulfat, aktiviert. Das System Peroxydase-Peroxyd veranlafst die Oxydation schwer verbrennbarer, den Zellen als Nahrungsstoff dienender Körper. Die *Katalase* hat zur Aufgabe, das H_2O_2 — das bei der Hydrolyse der organischen Peroxyde in erster Linie sich bildet — unter Freiheitsetzung molekularen Sauerstoffs zu zersetzen, und wirkt so nicht nur schützend gegen eine zu energische Oxydation, sondern auch als ein Agens, das chemische Energie in Wärme umwandelt, da H_2O_2 ein endothermischer Körper ist. (Mon. scient. [4] **20**. I. 321 bis 331 u. **20**. II. 549—61.) RONA.

Otto Cohnheim, *Der Energieaufwand der Verdauungsarbeit.* Die Resultate der Verss. faſst Vf. dahin zusammen, daſs bei der Scheinfütterung das Versuchstier eine Energieproduktion zeigt, die um 3,3 Kalorien = 0,98 g CO_2 = 0,35 g Fett höher liegt, als bei Hunger. Diese Differenz ist auf die Arbeit der Verdauungsorgane zu beziehen. Trotz dieser Steigerung der Gesamtproduktion ist die N-Ausscheidung nicht vermehrt. Die Arbeit der Verdauungsorgane erfolgt also wie die der Muskeln auf Kosten von N-freiem Material. (Arch. f. Hyg. **57**. 401—18. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Ernst Heilner, *Die Wirkung des dem Tierkörper per os und subkutan zugeführten Traubenzuckers. Mit besonderer Berücksichtigung der Frage von der „Verdauungsarbeit“.* Vf. schlieſst aus seinen umfangreichen Verss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs, daſs es eine Verdauungsarbeit im ZUNTZ-MERINGschen Sinne nicht gibt. Führt man einem hungernden Tier per os so viel Traubenzucker in wss. Lsg. zu, als dem im Hunger zerstörten Fett entspricht, so erfährt die Gröſse der Gesamtvers. und die Wärmeproduktion des Tieres keine Änderung. Für das im Hunger vers. Fett tritt in isodynamen Mengen das eingeführte Kohlehydrat ein, das durch seine Verbrennung die in den „per os“-Verss. beobachtete CO_2-Steigerung hervorruft. Nach subkutaner Zufuhr der gleichen Zuckermenge, wie sie bei den „per os“-Verss. in Anwendung kam, zeigt sich bei gleichbleibender CO_2-Ausscheidung eine nach 24 Stdn. vorübergehende, auſserordentlich starke Verminderung der Gesamtvers. und der Wärmeproduktion. Dies ist auf eine Zellschädigung infolge der durch die eingespritzte Zuckerwasserlösung auftretenden osmotischen Ausgleichsvorgänge zurückzuführen. Beim Kaninchen tritt selbst nach gröſseren Zuckergaben (per os oder subkutan) nur in der Hälfte der Fälle etwas Zucker in den Harn über. (Z. f. Biolog. **48**. 144 bis 231. München. Physiolog. Inst.) RONA.

O. Kellner, *Zur Kenntnis der Wirkung nicht eiweiſsartiger Stickstoffverbindungen auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper.* Vf. wendet sich zunächst gegen die Arbeit von C. LEHMANN über den Einfluſs des Asparagins auf den Eiweiſsumsatz (S. 140), dessen Schluſszahlen nicht richtig sind, da nicht berücksichtigt wurde, daſs die N-haltigen Prodd. der Asparagin- und Albuminvers. nicht schon in 24 Stdn. im Harn erscheinen, sondern einer erheblich längeren Zeit zur Abscheidung bedürfen. Vf. schlieſst im Gegensatz zu LEHMANNs Schluſsfolgerungen aus den LEHMANNschen Verss., daſs das verzehrte Asparagin mit und ohne Ein-

hüllung in Zelluloidin den N-Umsatz in ganz gleicher Weise
dafs das Albumin dem Asparagin bei der N-Versorgung de
deutend überlegen ist. — Was die Mitteilung von W. VÖLTZ
ist die von VÖLTZ angebrachte Korrektur in dem N-Wert d
und verschiebt die Resultate. Stichhaltige Beweise für eine
der vier untersuchten N-Substanzen sind durch VÖLTZ nicht
(PFLÜGERs Arch. **113**. 480—86. 1/8.)

Carmine Cianci, *Über den Mechanismus der Wirkung des kutan eingeführten Phenols.* Die Carbolsäure intravenös oder
nicht toxischen Dosen angewandt schwächt die Giftigkeit des
chen nicht ab, noch macht sie diese gegen die Wrkg. dieses
Die hämolytische Fähigkeit des Blutserums wird durch die W
erhöht, ferner findet nach einer vorübergehenden Hypoleucocy
und bedeutende Hyperleucocytosis, namentlich bei wiederholte
statt. (Arch d. Farmacol. sperim. **5**. 328—36. und 351—67. Ju
Inst. di Farmakologia sperim. Materia med. e terapeut. della

N. H. Alcock, *Wirkung der Anästhetika auf lebende Gewebe haut* (siehe Proc. Royal. Soc. London **77**. Serie B. 267; C.
charakteristische Wrkg. des Chlf. besteht in der Vernichtung d
des lebenden Gewebes. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B.
London. Physiol. Lab. der Univ. u. St. Marys Hospital Medica

S. Loewenthal, *Über die Einwirkung von Radiumemanat lichen Körper.* 1 g $Ba(Ra)CO_3$, das ca. 0,3 mg $RaCO_4$ enthält
Pergamentpapier abgedichteten Glasfläschchen in 250 ccm Leitu
Je 1 ccm des „Emanationswassers" wird verwendet. Bei g
Kaninchen oder Katzen bewirken selbst 10 ccm des Emanation
merkbare Störung, obwohl sich Emanation im Harn und in de
deutlich nachweisen läfst. Einer Aufnahme von 10000 Einheit
nationswasser) entspricht nach 1 Stunde eine Ausscheidung von
Liter Harn. Dafs eine jahrelange Aufnahme von Emanation
unschädlich ist, kann man an F. GIESEL sehen. Hingegen r
namentlich solche, die an chronischem Gelenkrheumatismus l
zwar in der Art der bekannten „Bäderreaktion" (vermehrte Schme
eventuell Entzündung). Es wird konstatiert, dafs die Emanatio
nicht durch die äufsere Haut aufgenommen wird. (Physikalisch
15/8. [25/6.] Braunschweig.) W. A.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Harckman, *Wirkung des Partikularzustandes auf di* Mit Hilfe der Theorie DE HEENs über den Zustand der Atom
klärung für die ungeheure Wrkg. der Mikroben bringen, die d
durch die Desassimilation des unbeständigen Atoms, das in
schlossen ist. Vf. untersucht, von diesen Theorien geleitet, die
Lsgg., z. B. von Sn oder Cu auf Mikrobenkulturen u. findet auch
Erklärung für das Ergebnis der Verss. (Bull. Acad. roy. Belg
340. 8/5.*)

A. Maurizio, *Die Gärung des Mehlteiges.* Eine zusammen

in der die spontane, die Sauerteiggärung, die Gärung mit Zusatz von Preßhefe, die Säureproduktion, die Gärung des Teiges mit Reinhefe u. die Arten der Teiggärung behandelt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 513—24. 20/6. Zürich.) PROSKAUER.

F. Hayduck, *Über die Beziehungen des Sauerstoffs und der Bewegung der Nährlösung zur Vermehrung und Gärtätigkeit der Hefe. Kritische Übersicht und neue Untersuchungen.* Vf. berichtigt einige chronologische und sachliche Fehler, die den Vff. der unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit (vgl. LEOPOLD NATHAN u. WILLY FUCHS, S. 63) untergelaufen sind, u. hebt hervor, daß bereits DELBRÜCK im Jahre 1878 die Beförderung der Gärung durch mechanische Bewegung festgestellt hatte; es werden die Verdienste DELBRÜCKs um die Schnellgärung hervorgehoben u. neuere Arbeiten darüber im einzelnen referiert. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 371—74. 21/7.) PROSKAUER.

W. Hoffmann, *Über den Einfluß hohen Kohlensäuredruckes auf Bakterien in Wasser und Milch.* Durch stationäre Einw. von hohem CO_2-Druck können Wasser-Bakterien stark in ihrer Entw. gehemmt werden. Die 24-stdg. stationäre Einw. 50-atmosphäriger CO_2 bei niederer Temperatur auf filtriertes Flußwasser ist eine solche, daß trotz 24-stdg. Anreicherung mit Pepton-Kochsalz-Lsg. Bakterien auf festen Nährböden bei mehrtägiger Beobachtung nicht zum Auswachsen kommen. Filtrierte wss. Aufschwemmungen von Typhus-, Cholera-, Ruhrbacillen zeigen nach 3-stdg. Einw. von CO_2 unter 50 Atm. und nachfolgender 48-stdg. Anreicherung bei 37° keine Entw. auf optimalen Nährböden. 50 atmosphärige CO_2 läßt bei 56° in 24 Stdn. in Milch das Kasein ausfallen u. das Serum sich abscheiden. Es gelingt nicht, die Milchbakterien durch hohen CO_2-Druck so zu beeinflussen, daß sie auf festen Nährböden nicht mehr wachsen; es tritt jedoch zum mindesten keine Vermehrung der Milchkeime ein. Frische, unter hygienischen Vorsichtsmaßregeln gewonnene Milch kommt unter hohem CO_2-Druck 24—48 Stdn. später zur Gerinnung, als dieselbe Milch ohne CO_2-Druck unter sonst gleichen Bedingungen. Agglutinine werden durch 48-stdg. Einw. mittlerer CO_2-Drucke in verd. Serumlsgg. nicht geschädigt, vorhandene bakterielle Verunreinigungen zurückgedrängt, bezw. beseitigt. (Arch. f. Hyg. **57**. 379—400. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Otto Rahn, *Über den Einfluß der Stoffwechselprodukte auf das Wachstum der Bakterien.* Das hier wesentliche Resultat der mit Bac. fluorescens liquef. angestellten Verss. ist, daß nicht die Summe aller verschiedenen Stoffwechselprodd. das Wachstum hemmt, sondern ein spezifischer, außerordentlich labiler, toxinähnlicher Stoff. Der Bac. fluoresc. liquef. wächst nach der Übertragung in frische Nährlsg. in den ersten Stunden langsamer als einige Zeit darauf; diese anfängliche Wachstumsverzögerung ist nur in ganz geringem Grade abhängig vom Alter des Impfmaterials und von der O-Spannung in der Nährlsg. Die maximale Vermehrungsgeschwindigkeit, bezw. die minimale Generationsdauer tritt ein bei einer bestimmten Konzentration eines kochfesten, durch Ton nicht filtrierbaren Stoffes, der von den Bakterien selbst während des Wachstums erzeugt wird. Diese Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf andere Bakterien zu übertragen, wie Verss. mit Bact. coli zeigten. — Der wachstumshemmende Stoff ist durch Á. nicht zerstörbar, wohl aber durch Hitze. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 417—29. 15/6., 609—17. 5/7. Göttingen. Milchwirtsch. Lab. d. landw. Inst.) PROSKAUER.

Walther Hausmann, *Zur Kenntnis der von Schimmelpilzen gebildeten gasförmigen Arsenverbindungen.* Von BIGINELLI u. MAASSEN (Atti R. Accad. dei Lincei

Roma [5] **9**. II. 210; Arbb. Kais. Ges.-A. **18**. 475; C. **1900**. II ist festgestellt worden, dafs die von Schimmelpilzen aus As- übelriechenden Gase aus Diäthylarsin bestehen. Vf. bericht chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 397; C. **1904**. I. 1536) über die durch Algen und über die Zers. von Se- und Te-Verbb. durc vorliegender Abhandlung werden die Verss. über die Frage n Penicillium brevicaule gebildeten As-Gase giftig sind. Mäuse wochenlang, ohne Schaden zu leiden, ertragen. Diese Art der nicht die Schuld an den Vergiftungen tragen, welche man bei Wohnräumen beobachtet hat. (Z. f. Hyg. **53**. 509—11. Wi Hochschule f. Bodenkultur.)

Eduard Kohn u. **Friedrich Czapek**, *Beobachtungen übe und Alkali in künstlichen Nährsubstraten von Schimmelpilzen.* der Vff. zeigen, dafs häufig eine Anhäufung von H- oder C nahme bestimmter Salzbestandteile seitens der Schimmelpilze in finden kann, die deren Wachstum hindert. Man kann also vo Alkalibildung durch diese Organismen sprechen. Als obere die von den Schimmelpilzen ertragen werden, fanden Vff. für HCl, 0,83% n. H_2SO_4, 1,26% n. Essigsäure, für Penicillium 0, n. H_2SO_4, 1,30% n. Essigsäure. Die schädliche Wrkg. der O schon bei viel niedrigeren Alkalieszenzgaben. (Beitr. z. chem 302—12. Juli.)

Theo Gruber, *Die beweglichen und unbeweglichen Gäru Gruppe des Bacillus coli und Bakterium aerogenes.* Bei sän Gärungserregern war eine peritriche Anordnung nicht vorh Bezeichnung *Pseudomonas coli* für sie vorgeschlagen wird. Ku Wachstum auf Gelatineplatten kann für sich allein nicht dia scheidung von Pseudomonas coli und Bakterium aerogenes ang *B. von Indol* mufs als Charakteristikum für die beweglichen G da dieselben auch den unbeweglichen zukommt. Die *Nitrit*b lichen Stämmen beider Gruppen zu. Die gärungsphysiologisch beiden Arten von Gärungserregern lassen streng differenzierte der Stämme von Pseudomonas coli u. von Bakterium aerogenes diagnose der beiden Arten voneinander ist die physiologisch anwendbar, da die einzelnen Unterabteilungen der beiden A regern zum Teil miteinander korrespondieren. Die Virulenz Koagulation in steriler Milch ist bald mehr oder minder ausge ristischen Geruch, sogen. Stallgeruch, auf Agarplatten, Agars gorener Milch erzeugen die einzelnen Stämme von Pseudomon aerogenes. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 6 26/7. Hamburg. Bakt. Lab. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen. Kiel.)

Hygiene und Nahrungsmittelchemi

P. Lehnkering, *Phosphorwasserstoffvergiftung durch im gestelltes Ferrosilicium.* Bei der Herst. von hochprozentige elektrischem Wege bildet sich gleichzeitig aus dem Phosphorg Koks, sowie dem Kalkgehalt des letzteren Phosphorcalcium. Ferrosilicium nafs oder nur feucht, so entwickelt sich Phospho

gesundheitsschädlich und sogar tödlich wirken kann. Vf. teilt verschiedene Fälle mit, wo Menschen und Tiere, welche sich auf mit derartig hergestelltem Ferrosilicium beladenen Schiffen befanden, gestorben waren. 1 kg solchen Ferrosiliciums entwickelte 0,0227 g gasförmigen PH_3, entsprechend 851 g für die ganze Ladung von 750 Ctr. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 132—35. 15/7. [26/5.*] Duisburg. Vortrag auf der 5. Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Nürnberg.) DITTRICH.

S. di Palma, *Zusammensetzung der Ziegenmilch, die in Messina verkauft wird.* Vf. gibt eine kurze Beschreibung über die in Messina gehaltenen Ziegenrassen, über ihre Ernährung u. über die von ihnen im Durchschnitt gelieferte Milch. Aus den vom Vf. ausgeführten, aber nicht weiter mitgeteilten Analysen ergibt sich ein grofses Schwanken der Morgen- gegenüber der Abendmilch. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 67—68.) ROTH-Cöthen.

Niederstadt, *Der Kefir, seine Entstehung und Beschaffenheit.* Zusammenfassende Abhandlung über den Kefir; seine Zus. ist: 3 Tage alt: D^{15}. 1,0116, 3,15% Fett, 3,68% Kaseïn und Albumin, 0,260% A. (Gewichtsprozente), 0,996% freie S. als Milchsäure berechnet. 2 Tage alt: D. 1,0277, 3,91% Fett, 3,40% Kaseïn und Albumin, 0,99% freie S. als Milchsäure berechnet. 1 Tag alt: D^{15}. 0,9980, 5,13% Fett, 3,67% Kaseïn und Albumin, 0,96% freie S. als Milchsäure berechnet, 0,74 Gew.-% A., 0,93 Vol.-% A. (Pharm. Zeitung **51**. 555. 23/6. Hamburg.) BLOCH.

F. Blumenthal u. Wolff, *Beitrag zur Milchgärung.* Die Vff. suchten die Frage zu lösen, warum die Bakterienzers. der Milch nicht in ähnlicher Weise verläuft, wie die anderer Eiweifslagg., z. B. des Fleisches, wobei Fäulnisprodd. wie Indol, Phenol, H_2S, Merkaptan entstehen. Die Unterss. zeigten, dafs selbst jahrelang aufbewahrte Milch noch 50% des ursprünglich in ihr vorhandenen Milchzuckers enthalten kann, dafs dagegen Milchzucker in alkalisierter Milch schon nach 8 Wochen nicht mehr nachzuweisen war. Die spontane saure Gärung der Milch verläuft, ohne dafs eine wesentliche Peptonisierung der Eiweifskörper nachweisbar ist, unter B. von grofsen Mengen Aminosäuren, insbesondere Leucin. Von aromatischen Körpern wurde nur Tryptophan gefunden. Die Menge der Aminosäuren steigt ebenfalls, sobald die Milch alkalisiert wird. Sowohl die flüchtigen Fettsäuren als auch die eigentlichen Säuren der Milch, die Milch- u. Bernsteinsäure, sind bei langandauernder Fäulnis vermehrt, die Milchsäure mehr als die Bernsteinsäure. (Charité-Ann. **29**. 12—18. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

L. Mathieu, *Über das Verhältnis Alkohol-Glycerin in den Weinen.* Vortragender hebt, gestützt auf die Angaben in der Literatur und auf eigene Unterss. hervor, dafs das Verhältnis zwischen *Alkohol* und *Glycerin* in den Weinen nicht konstant ist, und je nach der Acidität des Weines, der Weinsorte, der Intensität der Gärung u. auch infolge verschiedener Behandlungsweise (Konservierung) in weiten Grenzen schwankt, und dafs die Heranziehung des genannten Verhältnisses zur Beurteilung des Weines nur unter weitgehender Berücksichtigung der sonstigen Zus. und Beschaffenheit zulässig ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1411 bis 1415. Juni. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

A. Funaro u. A. Rastelli, *Über den Zustand der organischen Bindung des Phosphors im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 881; **38**. 470; C. **1905**. I. 552; II. 1041 u. Gaz. chim. ital. **35**. I. 486; C. **1905**. II. 504.) Aus ihren Unterss. folgern Vff.: 1. In der Weintraube ist stets *Lecithin* vorhanden, von Anfang der

Lsg. in den alkoholarmen, weinähnlichen Fll. 4. Bei der Zers. bildet es *Phosphorglycerate*, die in W., in wss., alkoh. Fll. besonders bei Ggw. von Glycerin l. sind. 5. In Naturweinen findet sich demgemäfs Lecithin wohl nur ganz ausnahmsweise und nur in unbestimmbaren minimalen Mengen. 6. Wahrscheinlich sind in den Weinen immer Verbb., die Phosphor organisch gebunden enthalten, die durch eine Zers. des vorhandenen Lecithins entstanden sind und vorwiegend *Phosphorglycerate* vorstellen. 7. Im Einklang hiermit liefs sich in den Weinen auch eine stickstoffhaltige Base nachweisen, welche ebenfalls wohl durch Zers. von Lecithin entstanden ist und Cholin oder Betain oder Neurin darstellt. — Auf Grund dieser Unterss. werden die Ergebnisse der bisherigen Studien über das angebliche V. von Lecithin im Wein verständlicher. In physiologischer Hinsicht ist es vollkommen gleichgültig, ob im Wein sich Lecithin oder Phosphorglycerinsäure findet, da es sich in beiden Fällen um organisch gebundenen assimilierbaren Phosphor handelt. Zum Schlufs geben Vff. eine Umrechnung der früheren Angaben, ber. auf Phosphorglycerinsäure statt auf Lecithin. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 35—56.) ROTH-Cöthen.

B. Hansteen, *Nordische Flechten als Nahrungsmittel.* Flechten, Cetraria islandica Ach und Cetraria nivalis Ach, botanisch ungenau als isländisches und gelbes Moos bezeichnet, können als billiges und wohlschmeckendes Volksnahrungsmittel zubereitet werden. Beide sind von buschigem Wuchs mit 10—15 cm hohen, aufrechten, flachen und gegabelten Ästen, die bei der ersteren oberseits braun oder grün, unterseits weifslich, bei der zweiten ganz schwefelgelb sind; beide vermehren sich schnell vegetativ. *Cetraria islandica* enthält bis 3% von der sehr bitter schmeckenden Cetrarsäure, die bis zur letzten Spur entfernt werden mufs. Das leicht verdauliche Gemüse enthält nach der Präparation N-haltige Stoffe 2,81%, Rohfett 0,40%, Rohfaser 4,60%, Asche 6,99%, H_2O 6% und N-freie Extraktivstoffe (Lichenin oder Flechtenstärke und nahe verwandte Stoffe) 79,2%. *Cetraria nivalis* enthält linksdrehende Usninsäure, die auch entfernt werden mufs, und aufserdem N-haltige Stoffe 2,35%, Rohfett 3,99%, Rohfaser 2,07%, Asche 1,39% und N-freie Stoffe 90,20% (in der Trockensubstanz). Vom weifslichen Mehl dieser Flechte läfst sich mit Milch verschiedenes Gebäck herstellen. (Chem.-Ztg. **30**. 638. 27/6. Åas. Landwirtschaftl. Hochschule.) BLOCH.

Ed. Schaer, *Notizen über die Firnisierung von Kaffeebohnen.* Vf. verlangt ein Verbot der Verwendung von *Lackharz* (Schellack, Körnerlack) zur Firnisierung von Kaffee, da es nicht ausgeschlossen ist, dafs aus irgend einem Lackbaume schädliche Stoffe in das Harz übergehen können. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 60—15/7. [25/5.*] Strafsburg. Vortrag auf der 5. Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungmittelchemiker zu Nürnberg.) DITTRI

Ed. Schaer, *Bemerkungen zur Frage der Verwendung von Saponinen bei zu sendenden Getränken.* Da es nicht möglich ist, die verschiedenen Saponinsubstanzen wenigstens bei kleinen Mengen, wie sie z. B. in Brauselimonaden Verwendung finden, genau zu unterscheiden, verlangt Vf. das vollständige Verbot der Verwendung von Saponinen bei kohlensäurehaltigen oder anderen Getränken, da dies nicht durchführbar sei, dafs nur solche Saponine zur Verwendung kommen dürfen, welche nachweislich unschädlich sind, und dafs die Fabrikanten den Behörden gegenüber den ausschliefslichen Bezug derartiger Präparate nachweisen müssen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 50—52. 15/7. [25/5.*] Straf

auf der 5. Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Nürnberg.) DITTRICH.

Medizinische Chemie.

Carl Neuberg, *Chemisches zur Carcinomfrage.* 3. Mitteilung. Zur chemischen Charakterisierung des Krebseiweifses (untersucht wurden die in der Leber von einem primären Magencarcinom erzeugten Metastasen) wurden darin zunächst die verschiedenen N-Formen nach HAUSMANN-GUMBEL bestimmt und gefunden: Gesamt-N 14,13%, Amid-N 0,54%, Monoamino-N 9,07%, Diamino-N 5,06% oder in % des Gesamt-N, Amid 3,82%, Monoamino-N 64,19%, Diamino-N 35,81%. Vom N ist also ca. $^2/_3$ in Form von Monoaminosäuren ca. $^1/_3$ in Form von Diaminosäuren zugegen. Basische Spaltprodd. sind reich vertreten, ohne über die Werte bei anderen Proteïnstoffen hinauszugehen. Weiterhin wurde gefunden 1,09% Schwefel, 0,88% Phosphor, 3,76% Asche. Von den einzelnen Spaltungsprodd. des Krebseiweifses bestimmte Vf. (bezügl. der angewandten Methode cf. Original) Tyrosin (gefunden 1,3%), Leucin (gefunden ca. 17% aus einem Gemisch von Leucin und Isoleucin bestehend), Glutaminsäure (gefunden weniger als 1%), Glykokoll (4,92%). — Die Zus. steht demnach der gewöhnlichen Zellglobuline sehr nahe. — Die Angabe von BLUMENTHAL u. WOLFF bezüglich der Resistenz der frischen Tumoren gegen die Pepsinverdauung und ihre leichte Angreifbarkeit durch Trypsin konnte Vf. bestätigen. — Zur Darst. eines *Nukleoproteïds* wurden 400 g Metastasen in der Leber fein zerkleinert, mit 2 l W. ausgekocht, warm filtriert, nach 12-stünd. Stehen von ausgeschiedenen Fett getrennt, auf 60° erwärmt, mit Essigsäure schwach angesäuert. Der entstehende Nd. wird mit A. u. Ä. entfettet, in schwacher Sodalsg. aufgenommen und mit Essigsäure gefällt. Zus. in % C 44,2, H 6,32, N 17,08, P 3,97, S 0,58. Zeigt intensive Phloroglucin- u. Orcinrk. Nach der Hydrolyse mit der 50-fachen Menge 10% H_2SO_4 sind Orthophosphorsäure, reduzierende Pentose, sowie Purinbasen nachweisbar. — Bezüglich *der Art der Röntgenwirkung auf Krebsgewebe* weist Vf. zunächst die Anschauung von R. WERNER, von A. EXNER und E. ZDAREK, wonach die Röntgenwirkung auf die Gewebselemente auf dem Umwege über eine Cholinabspaltung aus dem Lecithin zu Stande kommen soll, zurück. Die Unters., ob unter dem Einfluſs der Röntgenstrahlung eine Steigerung der Autolyse im Krebsgewebe statt hat, zeigte, daſs diese vorhanden ist, jedoch viel geringer ist, als die früher beim Radium gefundene (vgl. Ztschr. f. Krebsforschung 2. 171). (Arbeiten aus d. pathol. Inst. zu Berlin. Sep. v. Vf. 15 Seiten.) RONA.

R. Thal, *Über Durit und die im Militär-Medizinalressort eingeführten, aus Kautschuk hergestellten, medizinischen Gebrauchsgegenstände.* Vf. hat eine Reihe von aus Durit, einem Kautschukfabrikat von FRITZ HEEDE in Münden hergestellten Gegenstände, wie Schläuche, Eisbeutel, Sitzringe, Kappen für Reagensgläser und Heiſswasserbeutel, näher untersucht. Die quantitative chemische Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung des Wassers, der Asche, der in heiſsen Nitrobenzol unlöslichen Mineralstoffe, des S und der Löslichkeit in h. 8%ig. alkoh. Natronlauge. Qualitativ untersucht wurde der in Nitrobenzol unlösliche Rückstand, der Pb, Zn, Ca, Mg, S und CO_2 enthielt. Auſserdem wurden die Gegenstände auf ihre Reiſsfestigkeit, auf ihr Verhalten gegen 2%ig. Phenollsg. und Temperaturen von —20 u. +115° geprüft. Die Unters. ergab, daſs die aus Durit gefertigten Gegenstände wegen ihres Bleigehaltes für gewisse medizinische Zwecke unzulässig sind. Die Duritfabrikate besitzen auſserdem eine geringere Elastizität und Dehnbarkeit, sowie eine geringere Haltbarkeit, als die aus reinem Parakautschuk hergestellten

Güte hergestellt werden. — Im Anschluſs hieran bespricht Vf. eingehend die Anforderungen, welche das russische Kriegsministerium an die medizinischen Zwecken dienenden Kautschukgegenstände stellt. (Apoth.-Ztg. **21**. 623—24. 28/7. 641—43. 1/8. Chem. Abt. d. Lab. beim gelehrten militärmed. Komitée. d. Russ. Kriegsminist.)
DÜSTERBEHN.

Otto v. Herff, *Zur Frage der Katgutsterilisation.* Eine sichere Sterilisation des Katguts wird durch alkoh. $HgCl_2$-Lsg. im SCHÄFFERschen App. bewirkt; die nachträgliche Infektion wird bei Aufbewahrung in einer 1‰ig. alkoh. $HgCl_2$-Lsg. ausgeschlossen. Auch das mittels der Joddurchtränkung nach CLAUDIUS-SCHMIDT erhaltene Katgut zeigte sich geeignet. Es werden Unterss. von Katgut, das durch chemische Mittel sterilisiert war, auf Zugfestigkeit und Dehnung mitgeteilt. Die Festigkeit wird durch alle Mittel, Jod, $HgCl_2$ und vor allem durch W., durch Kochen sowohl in Cumol, wie in W. (Formolkatgut) geschädigt, die Dehnung in erster Linie durch W. gesteigert. Als keimfreies Katgut kann das Cumolkatgut gelten; keimfrei und keimtötend ist das Jodkatgut. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1297—98. 3/7. Basel. Frauenspitale.)
PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Berthold Heinze, *Einige Beiträge zur mikrobiologischen Bodenkunde.* Die Arbeit enthält vorläufige Mitteilungen über die Verarbeitung des elementaren N der Luft durch niedere pflanzliche Organismen, Assimilation des freien N durch Algen. Vertreter der Algengattung Stichococcus waren nicht im Stande, den elementaren N zu verarbeiten; ein gewisses Mehr an Gesamt-N ist demnach durch dieselben im Boden nicht zu erwarten. Bindung elementaren N tritt aber ein, wenn mit den Algen als Reinkultur gleichzeitig andere Bodenorganismen in Form einer Bodenaufschwemmung oder einer Azotobakterkultur eingeimpft werden. Weiter wird die Assimilation des elementaren N durch blaugrüne Algen erörtert; danach scheint es, als wenn die event. gemeinschaftlich sich entwickelnden Organismen (Nostoc und andere Bodenorganismen) nur auf Kosten von Kohlehydraten gedeihen können, die bei eintretender Hydrolyse d-Glucose liefern.

Es unterliegt keinem Zweifel mehr, daſs gerade die von Algen der verschiedensten Art besiedelten und vom Lichte getroffenen Bodenschichten in den weitaus meisten Fällen der Sitz der intensivsten N-Fixierung sind. An dieser Anreicherung des Bodens an Gesamt-N sind nun zweifellos direkt auch gewisse, wenn nicht viele blaugrüne Algen beteiligt, nach den bisherigen analytischen Daten von Nostoc allerdings nur in untergeordneter Weise und in weitaus geringerem Maſse als von Azotobakter. Die grünen Algen spielen dann noch als Lieferanten, d C-Nahrung für N-sammelnde Organismen eine groſse Rolle. Die Bedeutung Algen für die N-Bindung im Boden hat man darin zu suchen, daſs sie N-samme Organismen, vor allem Azotobakter im reichlichen Maſse mit wertvollen, beso geeigneten C-Verbb. (Mannit, Glykogen), event. auch mit Pentosanen, Pentose sorgen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 640—53. 5/7. 703—1 Halle. Bakter. Abt. agrik.-chem. Vers.-Stat.)
PROSI

A. Lazzari, *Resultate der Versuche, die im Jahre 1901—1902 über Düngung von Getreide in Beziehung zum Zusatz von Kalk in verschi gemacht wurden.* Nach den infolge der Krankheit des Vfs. nicht zu

[redacted]

gelangten Unterss. zeigt sich im allgemeinen *Ätzkalk* in seinen Wrkgg. günstiger als *kohlensaurer Kalk*. Nach den vom Vf. aufgestellten Rentabilitätsberechnungen ist besonders die Verwendung der Rückstände der Calciumcarbidfabrikation zu empfehlen, da sie allen anderen überlegen zu sein scheint. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 5—17. [4/10. 1905.] 1906. Rom.) ROTH-Cöthen.

J. H. Aberson, *Die Lösung der Stickstofffrage für den Ackerbau und die Industrie.* Vf. bespricht zusammenfassend die Verss. zur Verwertung des Luftstickstoffs bis BIRKELAND und EYDE und die Bedeutung des Stickstoffs für den Ackerbau. (Chemisch Weekblad **3**. 471—90. 28/7. Wageningen.) LEIMBACH.

Krüger, *Haben die weiteren Versuche zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffes zu praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt?* Vortragender berichtet über die Bestrebungen, den Luft-N auf chemischem, bezw. auf biologischem Wege der Landwirtschaft nutzbar zu machen u. erörtert die bisherigen Erfahrungen mit *Kalkstickstoff*, *Stickstoffkalk* u. *Kalksalpeter* (vergl. WITT, Die Chem. Ind. **28**. 699; C. **1906**. I. 409). Ein mit letzterem 1905 in Bernburg bei *Zuckerrüben* durchgeführter Düngungsvers. hat gezeigt, daſs sein Düngewert mindestens dem des Chilesalpeters gleich war. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 794—803. August. Vortr. geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. München.) MACH.

Hollrung, *Über die Steigerung der Rübenerträge durch Anwendung von Reizmitteln.* Verss., das Wachstum von *Zuckerrüben* durch mehrfaches Bewässern mit 0,001%ig. Legg. von KJ u. NaF zu fördern, haben zu einem vollständigen Miſserfolg geführt, vermutlich weil die Menge der verwendeten Reizmittel schon zu groſs war. Unter Benutzung schwacher elektrischer Ströme als Reizmittel (die von mit Leitungsdraht verbundener Cu- u. Zn-Platte eingeschlossenen Rüben standen unter der Einw. eines Stromes von im Mittel 2 Milliampère) wurden dagegen bei den elektrisierten Rüben ganz erhebliche Mehrerträge erzielt, die sich namentlich in einer Hebung der Qualität äuſserten. Auch wurde beobachtet, daſs bei der Mitwrkg. der Elektrizität die Miſserfolge der KJ- und NaF-Anwendung ausblieben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 788—94. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. München.) MACH.

Ottokar Fallada, *Über die Zusammensetzung von Samenrübentrieben und von Rübenkeimlingen. Rübentriebe* von in Mieten aufbewahrten Samenrüben enthielten in der sandfreien Trockensubstanz (10,21% der Frischsubstanz) 14,76% Eiweiſs, 8,31% Nukleïne, 16,56% nichteiweiſsartige N-Verbb., 1,05% Rohfett, 47,18% N-freie Extraktstoffe, 12,59% Rohfaser und 7,86% Asche, von der 16,36% auf P_2O_5 und 38,20% auf K_2O entfielen. Saccharose konnte nicht, kupferreduzierende Verbb. nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Auch Oxalsäure war weder frei, noch gebunden vorhanden. Lecithin wurde ebenfalls nicht gefunden.

Die bei der Rübensamenunters. sich ergebenden *Keimlinge* zeigten folgende Zus. der 11,37% betragenden sandfreien Trockensubstanz: 24,11% Eiweiſs, 7,62% nichteiweiſsartige N-Verbb., 7,45% Fett, 34,02% N-freie Extraktstoffe, 15,11% Rohfaser und 11,69% Asche. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 269—73. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

F. Barnstein, *Malzkeime.* In der den Schluſs der bisher erschienenen Monographien über die *Futtermittel* des Handels bildenden Arbeit werden Produktion, chemische Zus., Feststellung der Beschaffenheit und der Futtermittelwert der Malzkeime behandelt. (Landw. Ver.-Stat. **64**. 435—46. 26/7. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

und gefunden, dass die Nährstoffe der *Haferspelzen* und besonders der *Gerstenschalen* nur zu einem sehr geringen Prozentsatz verdaulich sind, während die Nährstoffe der *Erbsenschalen* unerwartet hoch verdaut wurden und denen der ganzen Erbsen in der Verdaulichkeit gleich kamen. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 447—69. 26/7. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Klein, *Schweinefütterungsversuche mit Trockenkartoffelpülpe und Erdnufsmehl im Jahre 1905* (vgl. Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 529; C. **1906**. I. 264). Der an 8 Schweinen desselben Wurfes durchgeführte, 16 Wochen dauernde Fütterungsvers. sollte darüber aufklären, ob Gerstenschrot zum Teil durch Trockenkartoffelpülpe u. die Magermilch durch Fischmehl + Molken, bezw. Erdnufsmehl + Molken ersetzt werden kann. Der Vers. ergab, dafs an Stelle eines Teils des Gerstenschrotes (ca. $^1/_3$) ohne Nachteil für die Nährwrkg. Kartoffelpülpe treten kann. Bezüglich des Fischmehls oder des Erdnufsmehls liefs sich weder ein günstiger, noch ein ungünstiger Schlufs ziehen. Die Erzeugungskosten von 1 kg Lebendgewicht wurden bei Ersatz der Gerste durch die Pülpe nicht unerheblich erniedrigt, aber auch beim Ersatz der Milch durch Fischmehl + Molken und besonders durch Erdnufsmehl + Molken. Die Qualität des Fleisches liefs Unterschiede nicht erkennen. Der im allgemeinen kernige Speck zeigte nur bei der Fütterung mit Fischmehl u. besonders mit Erdnufsmehl + Molken eine Beeinflussung der Konstanten. Der Einfluſs des nur in kleinen Mengen gegebenen Fischmehls ist jedenfalls nur gering, doch können die Molken in gleicher Richtung wirken, so daſs die allerdings wahrscheinliche Wrkg. des Erdnufsmehls, den Speck ölreicher und weicher zu machen, erst durch weitere Verss. nachzuweisen wäre. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 345—55. August.) MACH.

Tito Burnazzi, *Versuche über die Ernährung und über die Mästung von Schweinen mittels zentrifugierter Magermilch.* Vf. erhielt bei seinen Verss. keine so günstigen Ergebnisse wie BESANA u. FASCETTI (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 1051; C. **1905**. I. 1112). Die Ursache hierfür lag vor allem in den ungünstigen äufseren Verhältnissen, besonders an der kalten Temperatur. Der Gesundheitszustand der Tiere war gut. Man wird aber kaum zur Mästung von Schweinen zentrifugierte Magermilch empfehlen können, da man wohl meist eine bessere Verwendung für sie haben wird. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 57—66. Lodi. Kgl. Käserei-Stat.) ROTH-Cöthen.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hofmann, *Vorläufiger Bericht über das Goldersvorkommen von Kasejo* Früher wurden in der Tonne Erz nur 4 g Au gefunden, den jetzt wieder wältigten Gruben entnommene Proben ergaben dagegen 16,8—76,4 g Au. D höhere Gehalt rührt von einbrechendem, jetzt erst erkanntem Nagyagit und noch anderen Tellurgold- und Tellurgoldsilbermineralien her. Bisher wurden golderze bloſs im Verband mit tertiären Eruptivgesteinen nachgewiesen, hier sie mit Graniteruptionen in kausalem Zusammenhang stehen. (Österr. Z. Hütt. **54**. 384—85. 21/7. Přibram.) F

Ernest Gourdon, *Die durch Charcots antarktische Expedition auf gesammelten mikrolithischen Gesteine.* Dieselben bestanden aus hornbler

Andesiten (Lassenose), augitischen Labradoriten und Basalten mit Einsprenglingen von Labrador, Olivin und Augit (Limburgose). Das erste und letzte Gestein analysierte PISANI (s. Original). (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 178—80. [16/7.*].) HAZARD.

Ernst Pieszczek, *Zur Natur des blauen Steinsalzes.* Die Behauptung SIEDENTOPFs (vgl. Vf., Pharm. Zeitung **50**. 929; C. **1905**. II. 1686; STÄHLI, Apoth.-Ztg. **21**. 203; C. **1906**. I. 1372), daſs die blaue Farbe des Steinsalzes durch feinste, zwischen den Lamellen eingelagerte Teilchen von *metallischem Natrium* verursacht sei, konnte Vf. insoweit bestätigen, als die blauen Partien des Steinsalzes tatsächlich 0,4% weniger Chlor (60,21%) enthielten als wie das durch Erhitzen (und Verflüchtigen des Na) eben farblos gewordene Steinsalz (60,60% Cl) oder chemisch reines NaCl (60,62% Cl). Dieser Überschuſs an Na scheint jedoch nicht als Metall, sondern als *Natriumsubchlorid* vorhanden zu sein, wofür verschiedene Analogien sprechen, insbesondere auch die Tatsache, daſs sich die blaue Farbe des aufs feinste gepulverten Salzes weder durch Kochen mit starkem A., noch durch mehrstündiges Erhitzen mit Hg im Rohr bei 100° zerstören lieſs. Metallisches Na hingegen hätte hierbei ein farbloses Alkoholat bezw. ein Amalgam bilden müssen. Doch ist die blaue Farbe nicht dauernd haltbar, da nach OCHSENIUS Steinsalz nach mehreren Jahren farblos wird. Diese Tatsache widerlegt auch die von SIEDENTOPF zur Erklärung der Beständigkeit der blauen Farbe gemachte Annahme, die Natriumteilchen wären mit einer sehr dünnen, sie schützenden Haut von NaCl überzogen. Die Entstehung eines Subchlorids läſst sich überdies ungezwungen dadurch erklären, daſs das NaCl durch radioaktive Emanationen zerlegt wurde, wobei das Cl entwich, und das Na sich im statu nascendi mit NaCl zu einem Subchlorid verband. (Pharm. Zeitung **51**. 700—1. 8/8. Halle a. S.) HAHN.

M. Costachescu, *Die im Steinsalz und in den Vulkanen Rumäniens enthaltenen Gase.* Die vom Vf. ausgeführten Analysen der verschiedenen Salze von Slanic, Ocnele-Mari, Doftana, Tirgul-Ocna und Meledic zeigen, daſs die in diesen Salzen enthaltenen Gase ganz verschieden nach Zus. und Verteilung sind. Selbst bei einem und demselben Salze schwankt der Gasgehalt je nach dem Orte der Entnahme. Irgend welche Beziehung zwischen der Gasmenge u. den fremden Bestandteilen der Salze ist nicht anzunehmen. In allen gefundenen Gasen war N enthalten (5—92%), ebenso in geringeren Mengen auch O (0,8—19%), ohne daſs ein bestimmtes Verhältnis zwischen diesen beiden Gasen bestand. Danach spielen die im W. gel. Gase bei dem Gasgehalt der Salze kaum eine Rolle, so daſs die Gase in den Salzen wahrscheinlich organischen Ursprungs sind. Fast alle enthielten *Methan* in sehr schwankenden Mengen (von Spuren —87%), daneben geringe Quantitäten *Äthan* (0,4—17%) und niedere ungesättigte *KW-stoffe* (0,1—3%). Die in Vulkan- und in den Gasquellen enthaltenen Gase von Policiori, Berca, Lunci und Ocnele-Mari zeigten ähnliche Zus., wie die in den Salzen eingeschlossenen Gase. Sie enthielten vorwiegend *Methan* (61,11—96,93), neben etwas *Äthan* (0—20%), *O* (0,57—3,28), *N* (0,87—26,61%), Äthylenkohlenwasserstoffe (0,22—1,08%) und CO_2 (0,07—8,44%). — Vf. verweist noch auf die ähnliche Zus. der im farblosen dekrepitierenden Salze von Slanic enthaltenen Gase mit denen von Salso maggiore (vgl. NASINI u. SALVADORI, Gaz. chim. ital. **30**. I. 281; C. **1900**. I. 1078) hin und bespricht dann die über den Ursprung der Gase in den Salzen aufgestellten Hypothesen. Diese Gase sind wahrscheinlich durch Zers. der mikroskopischen Meerfauna gebildet, die durch das Meerwasser an die Stätten der Salzbildung gelangt ist. Mit den Erdgasen und Erdölen besitzen die in den Salzen eingeschlossenen Gase nur genetische Beziehungen, d. h. sie sind beide vielleicht aus denselben organischen Substanzen entstanden, aber unter verschiedenen Bedingungen. Im Salz selbst

fand sich nie Erdöl oder derartige höhere KW-stoffe. Jassy **4**. 3—59. Juni. Jassy. Anorg.-chem. Univ.-Lab.)

Julius Stoklasa, *Chemische Vorgänge bei der Eruption* Vf. erwartet lediglich von der chemischen Analyse die E Erscheinungen und teilt an dieser Stelle namentlich die Anflügen, Aschen, Lapillen und Laven gefundenen M Sulfaten mit. (Chem.-Ztg. **30**. 740—42. 1/8. Prag.)

Ferd. Henrich, *Versuche mit frisch geflossener V Kenntnis der Fumarolentätigkeit.* Fumarolenbildung und bei demselben Lavastrom in verschiedener Entfernung auffallend abweichender Energie und qualitativer Bescha erst, nachdem die Lava bereits ziemlich verfestigt ist, od des Verfestigungsprozesses. Die Beobachtung derartige Vf. auf die Vermutung, daſs während und nach dem A in Berührung kommende Stoffe bei der Fumarolentäti möchten. Diese Vermutung erwies sich auf Grund ve waschener Lava im Verbrennungsrohr als richtig, so daſ rolenbildung finde nicht allein eine mechanische Ausst im Magma vorhandenen Dämpfen von Alkali- und Eise diese Chloride bildeten sich unter gegebenen Bedingu chemische Einw. von H_2O-Dämpfen und HCl-Gas auf h. Rolle dürfte dabei dem von der Lava überdeckten Un (Z. f. angew. Ch. **19**. 1326—28. 27/7. Erlangen.)

Analytische Chemie.

W. C. Heraeus, *Kontaktvorrichtung aus Platindra Elementaranalyse.* Die Vorrichtung besteht aus einem e u. dem diesen Kern umgebenden Schutzmantel, beide aus Der innere Kern ist ein spiralig aufgewickeltes, feinma zur Steigerung der Kontaktwrkg. von zahlreichen feinen C zogen ist. Der ganze innere Kern ist stark mit feinver konzentrisch in dem nur wenig gröſseren Schutzmantel das Verbrennungsrohr gerade aus und hat, wie Verss. h hältnismäſsig niederer Temperatur eine hohe Kontaktwrk beim Pt-Quarz zurückgehalten. Die Gefahr des Ritzens brennungsrohres ist sehr verringert. (Ztschr. f. chem. Ap 15/7.)

Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung der flüchtigen Säur* darauf hin, daſs der von HUBERT (S. 816) beschrieben flüchtigen SS. des Weines identisch ist mit dem von ih Best. kleiner Mengen von äth. Ölen mit Wasserdampf (V **9**. 209; C. 1904. II. 489), dessen Anwendung zu obigen damals angab. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 290—91. 15/8.

Albert Buisson, *Über die Bestimmung des Ammoniak Reagens.* Der durch das NESSLERsche Reagens erzeugten schreibt man die Formel eines wasserhaltigen Dimerkur

H_2O, zu. Vf. hat den fraglichen Körper direkt aus einer NH_4Cl-Lsg. abgeschieden, die pro l 0,006 g NH_3 enthielt, indem er die mit NESSLERs Reagens versetzte Lsg. nach 15tägigem Stehen durch ein Tonfilter filtrierte, den braunen Nd. mit W. auswusch, über H_2SO_4 trocknete und durch Ä. vom vorhandenen HgJ_2 befreite. Die Analyse ergab für den braunen Nd. als einfachste Formel den Wert $Hg_2N_4J_6$, in Übereinstimmung mit den Angaben von FRANÇOIS. Brauner, amorpher Körper, unl. in den neutralen Lösungsmitteln, l. in überschüssiger KJ-Lsg. unter Abspaltung des gesamten N in der Form von NH_3:

$$Hg_2N_4J_6 + 12KJ + 12H_2O = 9HgJ_2 + 4NH_3 + 12KOH.$$

Die umgekehrte Rk. erklärt die B. des Nd. $Hg_2N_4J_6$ u. die gleichzeitige Ggw. einer gewissen Menge von KJ. Diese KJ-Menge hält, wie direkte Verss. bewiesen haben, einen gewissen Teil des Nd. in Lsg. und bewirkt, da die Rk. eine begrenzte ist, daſs ein Teil des NH_3 sich der Best. entzieht. In einem derartigen Vers. wurden von 0,189 g NH_4Cl 0,040 g = 21% durch das NESSLERsche Reagens nicht gefällt.

Die Rk. ist also keine vollständige, es tritt vielmehr ein Gleichgewichtszustand ein. Die Best. des NH_3 im W., ausgeführt durch eine Best. des im Nd. enthaltenen Hg, ist ungenau, die Gesamtmenge des NH_3 wird nicht gefällt, und die Zus. des Nd. entspricht nicht der bisher angenommenen Formel. Bei dem kolorimetrischen Verf. dürfte die Intensität der Färbung bei der Typlsg u. der Versuchslsg. eine verschiedene sein, wenn die Ursachen, welche den Gleichgewichtszustand beeinflussen, wie Wärme, Verdünnung etc., auf die beiden Lsgg. ungleichartig wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 289—91. [30/7.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Petersen, *Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maſsanalyse.* Vf. sucht die Angriffe von BRUHNS (Z. f. anal. Ch. **45**. 204; C. **1906**. I. 1627) auf seine Vorschläge (Z. f. anal. Ch. **45**. 14; C. **1906**. I. 263) zu widerlegen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 439—41. Juni. Kopenhagen. Univ.-Lab.) DITTRICH.

H. Rebenstorff, *Acidimetrie durch Wasserstoffmessung.* Das Volumen des mittels Metalls aus SS. entwickelten Wasserstoffs zu messen (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 377; C. **1905**. I. 1218), hat sich nicht nur für Demonstrationszwecke bewährt, sondern liefert auch für die quantitative Unters. der SS. hinreichend genaue Daten. Als Metall verwendet Vf. stets Mg in Spänen, das sich als sehr haltbar erwiesen hat. Von SS. können nur solche gemessen werden, die nicht wie HNO_3 den Wasserstoff teilweise zu sekundären Rkk. beanspruchen. Der verwendete, von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau, hergestellte App. ist schon S. 482 besprochen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 201—13. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

Robert Cohn, *Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphtaleïnlösung durch Alkohol.* Es ist bekannt, daſs eine schwach alkal. wss. *Phenolphtaleïnlösung* ihre rote Farbe auf Zusatz eines Überschusses von A. verliert; erwärmt man die durch A. gerade entfärbte Lsg., so tritt wieder Rotfärbung auf, die beim Erkalten wieder verschwindet. Analog verhält sich eine neutrale alkoh. *Seifenlösung.* Nach der Beobachtung von BRAUN (Z. f. angew. Ch. **18**. 475) bleibt aber die durch Erhitzen erzielte Rotfärbung beim Erkalten der Lsg. bestehen. Wie Vf. angibt, soll diese Beobachtung nicht zutreffen, sondern die Rotfärbung soll, wie auch GOLDSCHMIDT (Chem.-Ztg. **28**. 302; C. **1904**. I. 1174) angibt, beim Erkalten der Alkalilsg. wieder verschwinden. Die Erklärung für den ersten Vorgang — Entfärbung der alkal. wss. Phenolphtaleïnlsg. — ist nach der Auffassung des Vfs. in einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphtaleïnalkalis durch den überschüssigen A. zu suchen. Durch Erhitzen nimmt der Dissoziationsgrad zu, wodurch die rote

Farbe des freien Phenolphtaleïnanions zum Vorschein kommen kann; beim Erkalten nimmt der Dissoziationsgrad ab. Das analoge Verhalten der Seifenlsg. läfst sich entsprechend erklären; nur mufs man hier eine vorangehende hydrolytische Wrkg. des A. auf die Seife annehmen. GOLDSCHMIDT u. BRAUN (l. c.) haben andere Erklärungen für die angeführten Vorgänge gegeben. Nach FAHRION soll die entfärbende Wrkg. des A. nur dann beobachtet werden, wenn er schwach sauer reagiert. Vf. hat aber auch bei völlig neutralem, über Alkali dest. A. die gleiche Wrkg. beobachtet. Auch die Vermutung, dafs die Kohlensäure der Luft bei den geschilderten Vorgängen eine Rolle spiele, hat Vf. durch einen Vers. als unzutreffend erweisen können. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1389—90. 10/8. [7/6.] Berlin.) HÖNIGSBERGER.

Octave Boudouard, *Die mikroskopische Metallographie.* Vortrag über die Technik der mikroskopischen Metallographie (Herst. der polierten Oberfläche, chemische Einw., mkr. Unters., Photographie), die Methode der metallographischen Analyse und die Anwendung der mkr. Metallographie. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 1—20. 5.—20/7.) DÜSTERBEHN.

Juan Fages Virgili, *Die Einwirkung der Sulfide auf die Nitroprussiate.* Vf. beschäftigt sich mit der Phase der Einw. der Nitroprussiate auf die Sulfide, die als analytische Rk. Verwendung findet. Er fand, dafs für alle Nitroprussiate bei vollkommener Übereinstimmung der Bedingungen die Färbung mit einem Sulfid merklich dieselbe ist. Die Färbung ist aber je nach den Bedingungen sehr verschieden und hat demgemäfs die verschiedensten Anschauungen über ihre Ursachen hervorgerufen. Vf. stellt die folgenden Sätze darüber auf, welche er im Original durch seine Beobachtungen stützt. 1. Bei der Einw. eines l. Sulfids auf Na-Nitroprussiat und allgemein auf jedes l. oder unl. Nitroprussiat entsteht eine blaue Substanz. Damit die blaue Farbe erscheint, darf freies Alkali, Erdalkali (hydrolytisch spaltbare Alkalisalze, Borate, Phosphate, Tartrate etc.) nicht vorhanden sein. Die Menge des Nitroprussiats soll $<$ als die des Sulfids sein. Die Färbung tritt in Glycerin u. mit alkoh. Sulfidlsg. leichter ein. In wss. Lsg. ist ein Überschufs von H_2S notwendig, oder statt dessen $NaHCO_3$ oder CO_2-haltiges W. 2. Die blaue Substanz ist eine Molekularverb., ein Additionsprod. des Sulfids an das l. oder unl. Nitroprussiat. Vf. glaubt, allen blauen Verbb. dieselbe Konstitution zuschreiben zu müssen. Er steht damit im Gegensatz zu OSTWALD, der anscheinend eine Reihe blauer Verbb. von analoger Konstitution angenommen hat. 3. Läfst man ein l. Nitroprussiat im Überschufs auf ein ebenfalls l. Sulfid bei Ggw. einer hinreichenden Menge freien Alkalis wirken, so tritt eine rote Färbung auf. Man erhält sie am besten, wenn man Na- oder K-Lauge zu einer Lsg. von Nitroprussiat bis zur Gelbfärbung und deutlich alkal. Rk. hinzufügt u. dann sofort von dem Sulfid eine im Verhältnis zum Nitroprussiat kleine Menge gibt. Bei Überschufs von Alkali ist die Farbe orangegelb bis gelb. Das Auftreten violetter u. purpurner Töne ist auf Mischung der blauen u. gelben Verbb., die gleichzeitig entstanden sind, zurückzuführen. Vf. formuliert diese Anschauung wie folgt: 4. Die rotgelben, roten, purpurnen und violetten Farben in ihren zahlreichen Abstufungen, die bei Einw. eines l. Sulfids auf ein l. Nitroprussiat entstehen können, sind das Resultat eines rein physikalischen Phänomens, es bilden sich nämlich gleichzeitig zwei Substanzen, eine blaue, die das einzige Reaktionsprod. zwischen Sulfid und Nitroprussiat darstellt, und eine gelbe, die durch Einw. eines Alkalis oder Erdalkalis auf das normale Nitroprussiat entsteht (gewöhnlich ein quarternäres Nitroprussiat). Zur Bestätigung werden physikalische und chemische Tatsachen ins Feld geführt.

Die Anwendung des Nitroprussiats in der Analyse zeigt als Na-Salz die nicht ionisierten l. Sulfide an und ist daher weniger empfindlich als die Metall-

salzlsgg., die Reagens auf Sulfidion sind. Die Empfindlichkeit der Nitroprussiatrk. nimmt entsprechend auf Zusatz von die Ionisierung zurückdrängenden Stoffen zu. Hydrolytische Spaltung der Sulfide wirkt entgegengesetzt. Mittel, die die Hydrolyse zurückdrängen, erhöhen die Schärfe der Rk. Läßt man die mit Nitroprussiat, aber nicht mit überschüssigem Alkali versetzte Sulfidlsg. gefrieren, so wird die Empfindlichkeit der Rk. verdoppelt, aber sie entspricht doch nicht der anderer Reagenzien. Alkalien (NH_3 weniger) und Alkalicarbonat erhöhen die Empfindlichkeit, insbesondere, wenn man die Lsg. gefrieren läßt.

Eine Lsg., die Sulfidion enthält und sich auf Zusatz von Natriumnitroprussiat nach einiger Zeit färbt, enthält Sulfid, das je nach dem Eintritt oder der Intensität der Färbung hydrolytisch gespalten oder ionisiert ist. Bleibt die Färbung aus, so kann trotzdem Sulfid vorhanden sein, jedoch in einer unter der Empfindlichkeitsgrenze liegenden Menge. Sulfid u. Sulfidhydrat können durch Nitroprussiat nicht unterschieden werden. Die kolorimetrische Best. des H_2S oder der Sulfide führt zu Fehlern, weil die Schwierigkeit, vergleichbare Färbungen zu erhalten, zu groß und die Empfindlichkeit des Reagens zu gering ist. (Z. f. anal. Ch. **45**. 409—39. 20/6. Madrid. Lab. de analis. quimica general de la Facult. de Ciencias.) MEUSSER.

H. Le Blanc u. **Niiranen**, *Über die analytische Bestimmung von Stickoxyd in Luft, sowie über die dabei eintretenden Reaktionen.* Die analytische Best. der in der Hochspannungsflamme gebildeten Stickoxyde kann nach zwei Methoden erfolgen, erstens durch Absorption der Gase in KOH oder W. unter der Annahme, daß quantitativ die Rk. $2NO_2 + 2H_2O = HNO_3 + HNO_2$ eintritt, oder durch Absorption in konz. H_2SO_4 u. Zers. im LUNGEschen Nitrometer. Kontrollbestimmungen mit NO_2, das durch Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$ dargestellt wurde, wiesen jedoch Differenzen auf. Genauere Untersuchungen zeigten, daß die letztere Methode richtig ist, wenn man für vollständige Absorption in der H_2SO_4 sorgt. Die erstere liefert jedoch unter Umständen falsche Resultate, weil sich mehr Nitrit als Nitrat bildet. Zur Erklärung hierfür ist es nicht angängig, anzunehmen, daß sich bei der Oxydation des NO zunächst nur N_2O_3 bildet und dieses zuerst absorbiert wird. Dagegen scheint sich beim Zusammentreffen von NO u. NO_2 ein Gleichgewicht auszubilden, gemäß $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$, das allerdings bei Zimmertemperatur weit nach links liegt. Werden jedoch die stets vorhandenen geringen Mengen N_2O_3 rascher absorbiert als NO_2, so werden immer neue Mengen N_2O_3 gebildet, u. das Resultat ist, daß mehr Nitrit als Nitrat entsteht. Das Verhältnis, in dem diese beiden Oxydationsstufen entstehen, hängt dann von der Absorptionsgeschwindigkeit des N_2O_3 und NO_2 ab und von der Geschwindigkeit, mit der N_2O_3 aus NO u. NO_2 entsteht. Von praktischem Interesse ist die Möglichkeit, bei der elektrischen Stickstoffoxydation nahezu quantitativ Nitrit zu erhalten. (Z. f. Elektroch. **12**. 541—44. 3/8. [21/5.*] Karlsruhe. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Dresden.) SACKUR.

C. Reichard, *Über zwei neue Farbenreaktionen der Salpetersäure.* Arbutin und Berberin geben mit HNO_3 charakteristische Färbungen, welche aber in beiden Fällen nur mit freier HNO_3 entstehen, so daß man die Rkk. wohl als oxydierende Wrkgg. der S. auffassen muß. Günstig für den Verlauf der Rkk. ist möglichst hohe Konzentration: man verwende daher die Reagenzien als trockene Substanzen und konzentriere die auf HNO_3 zu prüfende Lsg. entweder durch konz. H_2SO_4 oder durch Eindampfen nach vorhergegangener Neutralisation. Im letzteren Falle wird zum Verdampfungsrückstand außer dem trockenen Reagens ebenfalls konz. H_2SO_4 hinzugefügt. Unter diesen Bedingungen gibt *Arbutin* eine gelbe Färbung, welche bei Verwendung von 0,0001 g HNO_3 noch deutlich erkennbar ist. Die Farbe ist ziemlich beständig, besonders wenn statt H_2SO_4 konz. HCl verwendet wurde.

Konzentration fast schwarz erscheint; in Ggw. von konz. H_2SO_4 erfolgt die Rk. in der Kälte, in diesem Falle muſs jedes Erwärmen vermieden werden; dagegen muſs bei Verwendung von konz. HCl erwärmt werden. Die Rk. ist noch empfindlicher als die erstere. Die Färbung ist sehr beständig. (Chem.-Ztg. **30**. 790—91. 15/8.)

FRANZ.

B. Schmitz, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.* Im Anschluſs an die Arbeit von NEUBAUER sucht Vf. die richtige Zus. des Magnesiumammoniumphosphatnd. dadurch zu erhalten, daſs er das NH_3 in die sd. h. neutrale Lsg. von Phosphorsäure und Mg-Salz eintropfen läſst, um dadurch die Wrkg. des NH_3 möglichst abzuschwächen; um richtige Resultate zu erhalten, muſs mit groſser Vorsicht zu Werke gegangen werden.

Zur *Best. der H_3PO_4 durch Fällung ohne vorhergehende Molybdänfällung* wurde reines Kaliumphosphat (KH_2PO_4) u. ein groſser Überschuſs von angesäuertem Mg-Gemisch (55 g $MgCl_2 + 6H_2O$ u. 105 g NH_4Cl im Liter gel. u. nach ev. Filtrieren und Zusatz von einigen Tropfen Methylorange und HCl schwach angesäuert) und einer konz. NH_4Cl-Lsg. versetzt und bis zum beginnenden Sd. erhitzt. Unter Umrühren mit Turbine wurde 2½%iges NH_3 anfangs langsam zutropfen gelassen, bis der Nd. sich kristallin ausschied (milchige Trübungen sind nochmals in HCl zu lösen). Sobald die Fl. nach NH_3 roch, wurde die Turbine abgestellt und erkalten gelassen. Sodann wurden ⅕ des Volumens konz. NH_3 zugegeben u. nach 10 Min. filtriert. Die Analysenzahlen zeigen meist sehr gute Übereinstimmung mit den durch Titration mit Mo-Lsg. u. Leim (nach E. A. GRETE) erhaltenen Werten; auch besaſs das geglühte $Mg_2P_2O_7$ die richtige Zus.

Zur *Best. der H_3PO_4 nach der Molybdänmethode* wurde Phosphatlsg., welche durch Fällen einer salpetersauren Lsg. von 20 g reinem Silberphosphat durch HCl, Erhitzen des stark eingedampften Filtrates mit 50 ccm konz. HNO_3 u. Verdünnen zum Liter erhalten war, mit Mo-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur gefällt und der Nd. nach 2 Stdn. filtriert. Nach Auswaschen mit 7%ig. NH_4NO_3-Lsg. wurde der Nd. in NH_3 gel., HCl bis fast zur Wiederausfällung u. Mg-Gemisch im Überschuſs hinzugefügt und zum Sd. erhitzt. Nun wurde unter Zugabe von etwas Phenolphtaleïnlsg. unter Umrühren so viel 2½%ig. NH_3 rasch zufliefsen gelassen, bis die Fl. schwach gerötet erschien, und erkalten gelassen. Nach Zugabe von ⅕ des Volumens an konz. NH_3 wurde der Nd. nach 10 Minuten filtriert. Die erhaltenen Zahlen zeigen stets fast genaue Übereinstimmung mit den theoretischen Werten; durch Zusatz der Mo-Lsg. erhält man also gegenüber der Fällung nach der ersten Methode wesentlich bessere und gleichmäſsigere Resultate. (Z. f. anal. Ch. **45**. 512—22. Juli. Zürich. Agrikulturchem. Anstalt.)

DITTRICH.

A. Czerwek, *Eine neue Methode zur Trennung von Antimon und Zinn.* Bei Ggw. von mehrbasischen organ. Oxysäuren löst sich Sb leicht in HNO_3, während Sn nur bei niedriger Temperatur in Lsg. geht, sonst tritt vollständige Abscheidun desselben ein. In Legierungen findet dagegen auch beim Kochen keine Sn-Fällu statt; aus einer derartigen HCl-freien Lsg. fällt H_3PO_4 das Sn vollständig während Sb quantitativ gel. bleibt. Darauf gründet Vf. sein Trennungsverf.

Etwa 0,5 g einer Sb-Sn-Legierung werden mit einer 40—50° warmen Mis von 15 ccm HNO_3 (D. 1,42), 15 ccm W. und 6 g Weinsäure an einem warm oder auch bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Wenn nach etwa 2—3 alles gelöst ist, erhitzt man rasch zum beginnenden Sd., setzt unter Ums 5—30 Tropfen — je nach der vorhandenen Sn-Menge — 45%ige H_3P verd. auf 300 ccm mit siedend h. W., läſst auf dem Wasserbade absetze

Nach Auswaschen des Nd. mit NH_4NO_3-haltigem W. wird dieser in w. $(NH_4)_2S$ gelöst, die Lsg. nach dem Abkühlen — am besten über Nacht — (sonst fällt ein olivschwarzer, schlecht filtrierender Nd. aus) mit verd. H_2SO_4 gefällt und der Nd. von neuem filtriert u. mit NH_4NO_3-W. ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird erst das Filter verascht, sodann der Nd. selbst hinzugegeben und mit HNO_3 oxydiert, abgedampft, geglüht und als SnO_2 gewogen. Das erste Filtrat von Sn wird mit NH_3 neutralisiert, mit $(NH_4)_2S$ versetzt mit Essigsäure angesäuert, das gefällte Antimonsulfid auf dem Wasserbade absitzen gelassen und noch w. filtriert. Zur Best. des Sb eignet sich besonders das Tetroxyd. Der Nd. wird mit NH_4NO_3-haltigem W. ausgewaschen, in einem gröfseren Berliner Porzellantiegel durch $(NH_4)_2S$ gelöst, die Lsg. verdampft, der Rückstand mit rauch. HNO_3 oxydiert, abgedampft, die H_2SO_4 auf einer Asbestplatte abgeraucht u. der Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt. Die erhaltenen Analysen gaben sehr gute Resultate.

Sind neben Sn und Sb noch andere Metalle vorhanden, so wird nach Lsg. das Sn mit H_3PO_4 gefällt, der Nd. mit etwa 150—200 ccm h. n.-HNO_3 ausgewaschen, in $(NH_4)_2S$, bezw. bei Ggw. von Cu in Na_2S gelöst und aus der ev. filtrierten Lsg. das Sn wie oben gefällt. Im Filtrat wird nach Zusatz von NH_3 und $(NH_4)_2S$ und Abfiltrieren der ungel. Sulfide das Sb durch Essigsäure gefällt; die Sulfide werden wie üblich getrennt. — Verbesserungen der Methode sind noch beabsichtigt. (Z. f. anal. Ch. **45**. 505—12. Juli 1906. [Okt. 1905.] Wien. Lab. für analyt. Chemie der techn. Hochschule.) DITTRICH.

O. Brunck, *Metallanalyse.* Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete, speziell dem der Analyse der Handelsmetalle. (Chem.-Ztg. **30**. 777—80. 11/8.) HAHN.

W. Funk, *Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Formiatverfahren.* Vf. prüfte ähnlich wie bei dem Acetatverf. (Z. f. anal. Ch. **45**. 181; C. **1906**. I. 1714) die Bedingungen, unter denen bei Anwendung von ameisensauren Salzen die Ausfällung des Eisens am besten und vollständigsten erfolgt. Er fand, dafs, abweichend vom Acetatverf., hierzu eine gewisse Mindestkonzentration der Lsg. in Bezug auf neutrales Ammonium- oder Alkaliformiat erforderlich ist, wobei auf 0,1 g Eisen stets mehr als 0,4 g Ammoniumformiat vorhanden sein mufs. Die Abscheidung des Fe wird aber erst vollständig, wenn man die freie S. durch vorsichtigen Zusatz von NH_3 abstumpft. Es beruht dies, von der stärkeren Wrkg. der Ameisensäure abgesehen, darauf, dafs das anfänglich abgeschiedene basische Salz $Fe(CHO_2)(OH)_2$ sich noch weiter hydrolytisch spaltete in noch stärker basisches Salz, während dabei Ameisensäure frei wird, welche, wenn sie nicht abgestumpft wird, diese vollständige Fällung des Eisens verhindert.

Die Eisenndd. besitzen, je nach den Fällungsbedingungen, verschiedene Farbe und Eigenschaften und sind offenbar durch mehr oder minder starke Kondensation mehrerer Moleküle des erst entstandenen $Fe(CH{\cdot}O_2)(OH)_2$ entstanden. Auch für Trennungen läfst sich das Formiatverf. sehr gut gebrauchen, nur mufs der Zusatz von NH_3 sehr vorsichtig unter gutem Umrühren geschehen, und die Lsg. mufs noch ganz schwach sauer bleiben. — Das gefällte Ferriformiat läfst sich sehr gut, leichter als das Acetat, auswaschen; das Filtrat braucht man zur Zerstörung der Ameisensäure nur mit Schwefelsäure abzudampfen, um dann die übrigen Metalle in der üblichen Weise trennen zu können. Besonders empfiehlt sich die Anwendung von Ammoniumformiat, da dadurch keine fixen Alkalisalze in die Ndd. gelangen.

Die Ausführung einer derartigen Trennung gestaltet sich folgendermafsen: Die Salzlsg. wird in einer geräumigen Schale unter Zusatz von 2 Mol. NH_4Cl auf 1 Atom Fe auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand oberflächlich zerrieben

und noch ganz kurze Zeit erhitzt, mit wenig W. aufgenom
dreifache Menge des zur Ausfällung des Fe theoretisch erf
formiats hinzugesetzt. Hierauf wird verd., jedoch nur so v
Lsg. an Ammoniumformiat nicht unter $^1/_{500}$ bis $^1/_{300}$ sinkt,
entsteht, und nun unter Umrühren stark verd. NH_3 tropfer
Lsg. nur noch schwach sauer reagiert, u. das erste Wölkcl
Nd. (z. B. von Co) entsteht. Nach einer Minute Erwärmer
Absitzen filtriert man und wäscht mit h., 0,1—0,2%ig. A
Der getrocknete Nd. wird vom Filter möglichst entfernt, d
der Nd. zuerst im bedeckten Tiegel vorsichtig erwärmt un
glüht. Vf. belegt seine Verss. u. die Brauchbarkeit der M
Analysen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 489—504. Oktober 1905. [J
Lab. der Kgl. Bergakademie.)

Adolf Gilbert, *Beitrag zur Analyse von Molybdängla*
Erzes an der Luft wird MoO_3 mit NH_3 ausgezogen und im
vorhandenes Mo nach Aufschluſs durch Soda und Reduktio
ca. 1 g Substanz werden im Porzellanschiffchen in einem
2 Bunsenbrenner 3—4 Stunden erhitzt. Nach dem Erk
Schiffchen wie das Rohr mit schwachem NH_3 ausgezogen, d
Pt-Schale eingedampft u. der Rückstand bei aufgelegtem I
brenner bis zum konstanten Gewicht erhitzt; der Schalenbo
schwach dunkelrotglühend werden. Ein bei nochmaligem A
bleibender Rückstand ist in Abzug zu bringen. — Zur Be
Abrösten verbliebenen unl. Rückstand wird dieser mit 8
Schmelze durch h. W. ausgelaugt, das Filtrat mit Zn (10-
D. 1,125 bei 50 ccm Mo-Lsg.) reduziert und nach starkem
titriert. Vergleichsanalysen, mit reiner MoO_3 ausgeführt, ga
(Z. f. öffentl. Ch. **12**. 263—65. 30/7. [15/7.*] Hamburg
Dr. GILBERT.)

Paul Hett und **Aldolf Gilbert**, *Über jodometrische B*
säure in Vanadinerz. Vanadinsäure läſst sich in schwef
nach Zusatz von KJ jodometrisch bestimmen. Die Umse
Gleichung: $V_2O_5 + 2HJ = V_2O_4 + H_2O + 2J$. Erze
schmolzen werden; nach Lösen der Schmelze in W. wir
filtriert u. das Filtrat zur Titration benutzt. Die bei der
säure erhaltenen Zahlen stimmen leidlich genau. (Z. f. a
30/7. [15/7.] Hamburg. Öff. chem. Lab. von Dr. GILBERT.)

P. V. Dupré, *Eine neue Methode der Feuchtigkeitsbe*
Anwendung auf die Feuchtigkeit im Cordit und anderen S
flüchtige Bestandteile als Wasser enthalten. Überschichtet m
und 12 cm langen Röhrchen wasserhaltige Substanzen, wie
Zwischenlage von etwas feinem Sand und Calciumcarbid (e
Röhrchen mit einem mit gesättigter Kochsalzlsg. gefüllten
sich beim Erwärmen im Wasserbade Acetylen. Jedem c
wie durch Verss. festgestellt wurde, 0,001725 g W. In
auch in Substanzen, welche, wie Cordit, auſser W. noch a
teile, wie Aceton, enthalten, das W. sehr genau ermitteln,
von Beispielen zeigt. (The Analyst **31**. 213—18. Juli. [4/4

A. Gascard, *Bestimmung des Molekulargewichts der Alkohole und Phenole mit Hilfe von Benzoesäureanhydrid.* Das Vf. besteht darin, die Alkohole oder Phenole mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid zu erhitzen, sie auf diese Weise in Benzoesäureester zu verwandeln und die gemäfs der Gleichung:

$$ROH + C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot COOR + C_6H_5 \cdot COOH$$

entstandene freie Benzoesäure titrimetrisch zu bestimmen. Das in Ä. gel. Gemisch von Ester, Anhydrid und S. gibt nämlich seine S. an wss. Kalilauge ab, ohne dafs der Ester und das Anhydrid merklich vers. werden. Die Benzoesäureester der tertiären Alkohole liefern jedoch zu niedrige Werte, da sie bei der Titration mehr oder weniger verseift werden. — In einen langhalsigen Kolben bringt man eine bestimmte Menge des zuvor getrockneten A. oder Phenols und einen Überschufs von Benzoesäureanhydrid (das 2—3fache der Theorie), schm. den Kolben zu u. erhitzt ihn im Wasser- oder Ölbade bis zu 24 Stunden lang. Der Kolben soll im Wasser-, bezw. Ölbade völlig untertauchen. In den meisten Fällen wird eine sd., in der Kälte gesättigte $CaCl_2$-Lsg. als Bad genügen. Nach beendigtem Erhitzen öffnet man den Kolben, läfst 10—20 ccm Ä. einfliefsen, setzt nach eingetretener Lsg. 5 ccm W. und 2 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. hinzu u. titriert mittels normaler Kalilauge. Das Mol.-Gew. P ergibt sich aus der Formel $p \times 1000/N—n$, wo p das Gewicht des A. oder Phenols, N die Anzahl ccm normaler Kalilauge u. n die von einem blinden Vers. mit der gleichen Menge Anhydrid, Ä. u. Phenolphtaleïn verbrauchte Anzahl ccm Kalilauge bedeutet. Handelt es sich um einen Polyalkohol, so ist das Resultat mit der Anzahl der vorhandenen Alkoholgruppen zu multiplizieren. — In den Fällen, wo der Benzoesäureester in Ä. swl. oder unl. ist, mufs Bzl. oder Chlf. als Lösungsmittel verwendet werden. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 97 bis 101. 1/8.) DÜSTERBEHN.

B. Gschwendner, *Stärkeabbau durch Osmose und Hydrolyse unter erhöhter Temperatur.* Um zu einer Vereinfachung der Stärkebest. zu gelangen, hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, welche die quantitative Umwandlung der Stärke in Dextrose und die Best. der letzteren auf polarimetrischem Wege bezweckten. Vf. hat gefunden, dafs folgendes Verf. bei Mais zu verläfslichen Ergebnissen führt: 5 oder 7,5 g Mahlgut versetzt man in einem 50 ccm-Kölbchen mit 25 ccm (bei 7,5 g mit 30 ccm) einer Lsg. von 100 g NaCl in 400 ccm W., der 50 ccm 23,18%iger Salzsäure zugegeben sind, schwenkt um, bis alles suspendiert ist, dichtet mit Gummischlauch ein 40 cm langes Glasrohr als Kühler an und läfst den Kolben $1^1/_4$ Stdn. im sd. $CaCl_2$-Bad (F. 107—110°). Man gibt sodann 5 ccm Bleiessig zu, schüttelt gut um, kühlt, füllt auf, gibt das durch besondere Best. festgestellte Vol. des in der angewandten Substanzmenge vorhandenen Unl. an W. zu (bei 5 g Mais 0,7 ccm) und polarisiert das Filtrat; 1° SOLEIL-VENTZKE entspricht 0,2957 g Stärke. Kochdauer ($1^1/_4$—5 Stdn.) und Konzentration der Lsg. (10—20%) beeinflufsten das Resultat nicht. Die bei der bisherigen Dampftopf-, bezw. Diastasemethode verbleibenden Rückstände werden bei dem beschriebenen Verf. nicht derart angegriffen, dafs sie optisch-aktive l. Körper liefern. Die bisher mit verschiedenen Maissorten durchgeführten Analysen ergaben durchweg befriedigende Resultate, die etwas niedriger wie die der Dampftopfmethode u. nur unwesentlich höher wie die der Diastasemethode lagen. In den Rückständen der Diastasemethode wurden übrigens noch geringe Spuren Stärke gefunden. Über die Best. der Stärke in anderen Cerealien und in Kartoffeln sind Verss. im Gange. (Chem.-Ztg. **30**. 761 bis 763. 8/8.) MACH.

Eduard Pflüger, *Nachweis des Pferdefleisches.* Die dem Reichsfleischbeschau-

gesetz vom 30/5. 1902 zu Grunde liegende Ansicht, dafs d
durch Glykogenarmut vom Pferdefleisch immer wesentlich unte
irrtümlich. Es kommt einerseits nicht selten Pferdefleisch
noch ärmer an Glykogen ist als das Fleisch der anderen Schl
kommt Ochsenfleisch oft genug vor, das ebenso reich an Glyk
sich ausweist. Es hängt unzweifelhaft nur von dem Ernährungs
tieres ab, ob das Fleisch arm oder reich an Glykogen gefund
aus sämtlichen von Vf. und J. NERKING ausgeführten Analyse
(vgl. PFLÜGERs Arch. **81**. 8; **93**. 20; C. **1900**. II. 291; **190**
frisches Ochsenfleisch = 21,95 fettfreies Trockenfleisch =
0,991 Zucker; also die fettfreie Trockensubstanz = 4,2% Zuc
Methode zur Erkennung des Pferdefleisches (Zeitschr. f. Fleis
186) mufs also aufgegeben werden. — Eine ausreichend si
Pferdefleisches ermöglicht die „biologische" Methode von UHL
Arch. **113**. 465—79. 1/8. Bonn. Physiolog. Lab.)

H. Hanow, *Die Farbbestimmung der Würze nach den Ve
fünften internationalen Chemikerkongrefs zu Berlin im Vergle
gegebenen Farbentypus.* Vf. weist darauf hin, dafs die von ih
(Wchschr. f. Brauerei **23**. 238; C. **1906**. I. 1910) nur für Wü
auch für Bier anwendbar ist, im Gegensatz zu den Annahme
(S. 171), u. zeigt die Brauchbarkeit an einem Beispiel. (Wchsch

J. Blaise, *Bestimmung des Zuckers im zuckerarmen B*
zuckerarmen Harns auf FEHLINGsche Lsg. entsteht gelbgrüne
welches suspendiert bleibt und die Erkennung des Endes de
B. dieses Körpers bleibt aber aus, wenn bereits rotes Oxydul
gemäfs empfiehlt der Vf., in der zu verwendenden FEHLINGs
Zuckerlsg., welche zur Titerstellung dient, $^1/_5$ des Kupfers zu
dem zu untersuchenden Harn zu titrieren. (Ann. Chim. ana

Ernst Kraft, *Ein neuer typischer Pentosenfall.* Vf. berich
von ihm beobachteten Fall von Pentosurie und knüpft dara
über die Ausführung der *Orcinreaktion* unter Bezugnahme au
ESCHBAUM (Apoth.-Ztg. **21**. 330 u. 344; C. **1906**. I. 1763).
kommen in ein und demselben Harn niemals gleichzeitig
Angaben sind darauf zurückzuführen, dafs der Harn zusamm
gekocht und dadurch die in jedem Harn vorhandene Gluc
wurde, welch letztere dieselbe Grünfärbung erzeugt, wie rei
führung der Rk. nach BIAL erhitzt man 5 ccm des Reagenzes
1 g Orcin-MERCK, 25 Tropfen offizineller Eisenchloridlsg.) bis
das Glas aus der Flamme u. setzt sofort 5 Tropfen des verd
bei Ggw. von Pentose tritt in der Regel sofort ein prachtvoll
der oberen Zone des Harns auf, der sich rasch nach unten
ist in gelben Glasstöpselgläsern aufzubewahren u. dann sehr l
Ztg. **21**. 611—12. 25/7. Kissingen. Chem.-bakteriol. Lab. d. K
theke.)

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktion*
man zu einigen Kriställchen von reinem Thebain einen Tro
tritt in der Kälte sogleich eine braungelbliche Färbung auf,
in ein reines Gelb übergeht. — Beim Befeuchten des Thel

farbloser HNO_3 färbt sich die M. nach Verlauf von 10—15 Minuten allmählich gelb, nach etwa 1 Stunde dunkelgelb, unter gleichseitigem Auftreten von braungelben oder ledergelben Streifen. — Konz. HCl erzeugt ebenfalls eine gelbe Färbung, in der jedoch an Stelle der braunen grüne Mischtöne sich zeigen. — Ein Gemisch von Thebain und $CuSO_4$ wird durch einen Tropfen 25%ig. HCl bleibend intensiv grün, ein solches von Thebain und $HgCl_2$ erst gelb, dann grauschwärzlich gefärbt. — Ein Gemisch von Thebain und Quecksilberoxydulnitrat nimmt auf Zusatz von W. nach Verlauf von $^1/_2$—1 Stde. eine schwärzliche Färbung an; durch diese Rk. unterscheidet sich das Thebain vom Narkotin, Narcein und Papaverin. — Saure $SnCl_2$- und $SbCl_3$-Lsgg. reagieren mit dem Thebain, wie HNO_3; versetzt man den Trockenrückstand des Thebain-$SnCl_2$-Gemisches mit einem Tropfen 40%ig. Kalilauge, so färben sich die in der M. befindlichen Thebainkristalle fast schwarz bis schwarzgrün, während der Trockenrückstand des Thebain-$SbCl_3$-Gemisches bei der gleichen Behandlung seine gelbliche Farbe behält. — Na_2AsO_4 verhält sich Thebain gegenüber ziemlich negativ, während es mit Morphin eine prachtvolle, purpurrote Färbung erzeugt. — Durch einen Tropfen einer konz. salzsauren $BiCl_3$-Lsg. wird Thebain gelb, auf weiteren Zusatz von Kalilauge rotbraun gefärbt. — Erwärmt man einige Tropfen einer konz. Kobaltnitratlsg. vorsichtig mit einigen Thebainkristallen, so erhält man einen braunen bis braungelben Rückstand. — Ein Gemisch von Thebain und Diphenylamin wird durch einen Tropfen konz. H_2SO_4 augenblicklich tief rotbraun, fast schwarz, nach etwa 1 Stde. dunkel- bis hellgrün gefärbt, während ein Gemisch von Kodein und Diphenylamin bei der gleichen Behandlung fast gänzlich farblos bleibt. — Setzt man zu einem Gemisch von Thebain mit etwas α-Nitroso-β-naphtol einen Tropfen 25%ig. HCl, so entsteht zunächst eine hellgrüne Lsg., deren Trockenrückstand sich allmählich violett färbt und schliefslich einen unbestimmten Farbenton annimmt. — Über einige Rkk. des Thebains mit Ammoniumheptamolybdat, Ammoniumvanadat, $NaJO_3$ u. α-Naphtol wird Vf. später bei Gelegenheit der Unters. des Kodeins berichten. (Pharm. Centr.-H. **47**. 623—29. 2/8.) DÜSTERBEHN.

H. Beckurts, *Zur quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Blätter u. Blattstiele von Datura arborea.* Zu der von **Prochnow** ausgeführten Best. des Gehaltes an *Skopolamin* (vgl. KIRCHFR, Arch. der Pharm. **243**. 323; C. **1905**. II. 557) etc. diente folgende Modifikation des KELLERschen Verf. (Apoth.-Ztg. **15**. Heft 2): 10 g der gepulverten u. getrockneten Blätter bezw. Blattstiele wurden mit 90 g Ä. u. 30 g Chlf. kräftig geschüttelt, mit 10 ccm einer 10%ig. Natronlauge 3 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und dann mit so viel W. versetzt, dafs sich das Pulver beim Schütteln zusammenballte. Nach ca. einstündigem Stehen wurden 60 g (= 5 g der angewandten Blätter) der tiefgrünen Lsg. des Alkaloids in Chloroformäther durch ein trocknes Filter filtriert u. die Hälfte des Filtrats, zur Entfernung von NH_3 abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde im Scheidetrichter mit 10 ccm $^1/_{100}$-n. HCl durchgeschüttelt u. die vom Chloroformäther abgetrennte saure wss. Fl. mit $^1/_{100}$-n. KOH u. Jodeosin als Indikator zurücktitriert. Auf diese Weise wurde in den Blättern ein Alkaloidgehalt von im Mittel 0,444%, in den Blattstielen ein solcher von 0,223—0,230% gefunden. (Apoth.-Ztg. **21**. 662. 8/8. Braunschweig. Pharmaz. Inst. der Herzogl. Techn. Hochschule.) HAHN.

H. Franke, *Über die direkte Bestimmung von Gerbsäuren.* Vf. bestimmt die *Quebrachogerbsäure* mit Hilfe von Formaldehyd, indem er 0,2 g des nach den Angaben von KÖRNER (Ledermarkt **1897** Nr. 37) aus dem Quebrachoholz abgeschiedenen u. gereinigten Gerbstoffes in ca. 100 ccm W. löst, diese Lsg., bezw. 100 ccm eines filtrierten wss. Quebrachoholzauszuges mit 50 ccm Formaldehydlsg. zum gelinden

Sieden erhitzt, 25 ccm 25%ig. HCl hinzugesetzt, weitere 10 Minuten erwärmt, den Nd. nach ½-stdg. Stehen abfiltriert, mit W., A. u. Ä. auswäscht, bei 110° trocknet und wägt. Das Reaktionsprod. ist nach Ansicht des Vfs. reine *Methylendiquebrachogerbsäure*, $CH_2(C_{19}H_{16}O_7)_2$. Durch Multiplikation mit 0,9834 erhält man die entsprechende Menge Gerbsäure, $C_{19}H_{16}O_7$. (Pharm. Centr.-H. **47**. 599—604. 26/7.) DÜSTERBEHN.

Russell W. Moore, *Jalapenalysen*. 276 Analysen ergaben einen Durchschnittsgehalt an Harz von 5,95% bei einem Maximum von 15,63% und einem Minimum von 2,10%. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 627. 16/7. [20/4.*] New-York.) FRANZ.

Russell W. Moore, *Neue Analysen von Asa foetida*. Zur Ergänzung einer früheren Mitteilung (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 987) werden neue Resultate veröffentlicht. 142 Analysen ergaben durchschnittlich 31,45% Harz bei einem Maximum von 65,15% und einem Minimum von 9,35%. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 627. 16/7. [20/4.*] New-York.) FRANZ.

Will, *Über technische Methoden der Sprengstoffprüfung*. Die ältesten empirischen Methoden zur Prüfung der Explosivkraft von Sprengstoffen bestanden in der Messung der Entfernung, bis zu der ein Geschoß aus einem Mörser durch den Sprengstoff herausgeschleudert wird. Später bestimmten BERTHELOT und seine Mitarbeiter die gesamte bei der Explosion entwickelte Wärme und das Vol. der entstehenden Gase. Das Prod. aus beiden sollte der Explosivkraft proportional sein. Doch auch diese Methode ist unzulänglich, weil sie die Geschwindigkeit der Explosion nicht berücksichtigt. Diesem Mangel suchte VIEILLE abzuhelfen durch Einführung der „Stauchmethode", bei der durch den Explosionsdruck ein Cu-Cylinder mittels eines Stahlstempels gestaucht wurde. Mit dieser Methode konnte der wichtige Einfluß der Initialzündung, des Druckes und der Temperatur untersucht werden. BUNSEN bestimmte das Gewicht, durch welches dem in einem Rohr sich entwickelnden Maximaldruck das Gleichgewicht gehalten wird, und MALLARD und LE CHATELIER maßen den Druck mit einem selbstregistrierenden Federmanometer. Ein anderes praktisch zu empfehlendes Verf. mißt den Hohlraum, der in einen Bleiklotz von bekannten Dimensionen durch Explosion einer Sprengkapsel hineingerissen wird. Auf die Einzelheiten dieser Verff., sowie auf ihre Verbesserungen kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Um ein Urteil über die Wirksamkeit eines Sprengstoffes zu erhalten, empfiehlt es sich, mehrere Methoden anzuwenden. (Z. f. Elektroch. **13**. 558—67. 3/8. [21/5.*] Berlin. Vortr. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Dresden.) SACKUR.

Technische Chemie.

Emmrich, *Verwendung und Reinigung der Abwässer, insbesodere der Schnitzelpreß- und Diffusionswässer*. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit den verschiedenen Verff., die eingehend besprochen werden, stellt Vortragender folgende Leitsätze auf: Kann das W. dem Vorfluter zur Selbstreinigung zugeführt werden, so genügt eine Reinigung durch mechanisches Absitzenlassen und Zurückhalten suspendierter organischer Schwebestoffe. Im anderen Fall sind die Abwässer möglichst getrennt im Turnus zu verwenden und die intensive Reinigung auf die Diffusions- und Preßwässer zu beschränken, die suspendierten organischen Stoffe aus allen Abwässern durch geeignete Fangvorrichtungen zu entfernen u. die Reinigung nur durch ein auf richtig geleiteter Gärung, Rieselei u. Bodenfiltration beruhendes Verf. vorzunehmen (die künstlichen biologischen Verff. sind für die Zuckerfabri-

ken nicht zu empfehlen). Mangelt ein geeignetes Gelände für Bodenfiltration und Rieselzwecke, so ist als Aushilfe die Rückführung der Diffusions- und Preſswässer nach einem der neueren Verff. vorzunehmen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 740 bis 751. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. des Ver. d. deutschen Zuck.-Ind. München.) MACH.

Eugen Ackermann, *Über die technische und ökonomische Ausbeute von Antimon- und Wolframerz in Portugal.* Von den zahlreichen Antimonminen in Portugal werden jetzt nur wenige und diese in geringem Maſse ausgebeutet. Eines der bedeutendsten Lager ist das von Mont' Alto, wo der Gang 0,50 m dick ist und aus Schwefelantimon und mit Gold imprägniertem Quarz besteht. Das Schwefelantimon geht hauptsächlich nach England, während der goldhaltige Quarz nach Deutschland geschickt wurde. — Neben den Antimonerzen sind es Wolframerze, die eine vorteilhafte Ausbeutung geben könnten. In den letzten Jahren hat man sich sehr bemüht, neue Lager aufzufinden. (Chem.-Ztg. **30**. 683—84. 14/8.) BLOCH.

P. Fournel, *Über die Änderungen des elektrischen Widerstandes von Stahlsorten auſserhalb der Umwandlungsgebiete.* 1. Unterhalb 600°: Die Widerstandskurven ordnen sich nicht einfach nach dem Gehalt an fremden Elementen ein. Bezeichnet man aber mit Σ die Summe der Prodd. aus Gehalt an fremdem Element mal dem At.-Gew. desselben, so ist die Reihenfolge der Σ-Werte verschiedener Proben auch die der Widerstandskurven. Der elektrische Widerstand wächst mit der Temperatur zunächst linear, dann, von einer Temperatur angefangen, die von der Zus. abhängt, steigt die Kurve stärker und wird parabolisch. Diese Grenztemperatur ist um so niedriger, je gröſser Σ ist, und entspricht wahrscheinlich der beginnenden B. von β-Eisen. — 2. Über 900°: Der Widerstand wächst streng linear mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient ist viel kleiner als unterhalb 600° und scheint mit dem Wert von Σ zuzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 287 bis 288. [30/7.*].) BRILL.

H. Claassen, *Rübenzuckerfabrikation.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 945—48. 25/5. [9/4.].) BLOCH.

E. Heide, *Über Bakterien und deren zuckerzerstörende Wirkung in der Diffusionsbatterie.* Nach Erörterung der Bedeutung der verschiedenen Bakterienarten für die Zuckerfabrikation berichtet Vortragender über eigene Verss., bei denen die den einzelnen Diffuseuren entnommenen Saftproben 14 Stdn. bei 28° bezw. 1¾ Stdn. bei 72—75° gehalten wurden. Die hierbei beobachteten *Zuckerverluste* waren z. T. sehr erheblich; sie scheinen mit der Temperaturzunahme und der gröſseren Saftkonzentration in den Diffuseuren im Zusammenhang zu stehen und im Beginn der Woche nach der Absüſsung geringer zu sein, als bei fortgesetzter Arbeit und am Ende der Woche. Auch scheint die Zahl der Bakterien in einem geraden Verhältnis zur Zuckerabnahme zu stehen. Es werden eine Reihe von Vorschlägen gemacht, in welcher Richtung sich weitere Unterss. zur Klärung der Frage zu bewegen hätten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 726—40. August. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. d. Ver. d. D. Zuck.-Ind. München.) MACH.

C. Chabrié u. F. Levallois, *Beitrag zur Kenntnis der Ultramarine.* Erhitzt man 15 g gewöhnliches Ultramarinblau mit 25 g $AgNO_3$ und 10—14 g W. 10 bis 80 Stdn. im Rohr auf 115—180°, so erhält man ein unl. Prod., eine Lsg. und ein Gas. Die Lsg. enthält H_2SO_4, nicht in Rk. getretenes $AgNO_3$ und *Silbersulfit*. Letzteres findet sich auch in dem unl. Prod. in Form gelber Nadeln vor. Das Gas

besteht aus Stickstoffdioxyd, welches durch Einw. von n
$AgNO_3$-Lsg. gebildet wird. Das metallische Ag ist das
Reduktion des $AgNO_3$ durch das Ultramarinblau. Die vor
von anderer Seite beobachtete, kristallinische, angeblich
nichts anderes als $AgNO_3$. — Ultramarinblau läßt sich
(100 Stdn.) mit W. auf 200—300° stark entfärben; Schwef
und die völlig entfärbten Anteile des Ultramarins entwi
Mineralsäure keinen H_2S mehr.

In dem mit sd. W., Jodjodkalium- u. KCN-Lsg. gewa
(s. oben) fanden Vff. nie mehr als 38,56% Ag, während ein
Na durch Ag 47,95% Ag fordert. Ein Teil des Na scheint
mit $AgNO_3$ entziehen zu können.

Die Versa. zur Darst. von Ultramarinen mit Äthylen-,
methanradikalen führten nicht zu reinen, einheitlichen Ver
marine mit Äthyl-, Phenyl- u. Benzylradikalen als rein gelt
sind beständig gegen k. HCl und enthalten eine Schwefelg
Erhitzen an der Luft verlieren. — Gewöhnliches Ultrama
mit HgO völlig entschwefelt. (C. r. d. l'Acad. des science

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über das Unlö
durch die Luftoxydationsprodukte der Körper mit Phenolchara*
(S. 179) gezeigt, daß das Unlöslichwerden der Gelatine in
wickler nicht durch das Pyrogallol selbst, sondern durch
bewirkt wird. Um zu erfahren, ob die Eigenschaft, Gelat
denjenigen Phenolen zukäme, welche zugleich als Entwic
in der l. c. angegebenen Weise Phenol, p-Kresol, α- u. β-N
säure, Tannin, Dioxynaphtalin, Phloroglucin, Salicylsäure, p
sulfosaures Na-1,4, β-naphtoldisulfosaures Na-2,3,6 in 1%
ohne Zusatz von 3% Na_2CO_3, bezw. 3% Na_2CO_3 + 3% 1
wirken lassen. Bei Luftabschluß trat in keinem Falle ein
ein, während bei Luftzutritt und in Ggw. von Na_2CO_3 die
säure in 2, durch Tannin in 4, durch β-Naphtol, Phlorogl
in 5, durch α-Naphtol in 25, durch Resorcin in 45 Tagen u
alkal. Lsgg. von Gallussäure und Tannin rufen auch in
Zeit ein Unlöslichwerden der Gelatine hervor. Sämtliche
Gelatine unl. geworden war, hatten sich mehr oder weni
während die unl. gewordene Gelatine eine hellbraune
genommen hatte. — Es kann also die Gelatine auch durch
nole unl. gemacht werden, welche nicht zugleich Entwickl
Entwicklereigenschaft eines Phenols einen großen Einflu
mit der die Unlöslichkeit eintritt. (Bull. Soc. Chim. Paris

W. Bruno, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von
glühlicht, bei welchem Kupfercellulose als Oxydträger verw*
Jahren verwendet man als Träger für die Leuchterden (T
der Baumwolle auch die *Ramiéfaser*, auch Chinagras gena
Seide, Hanf, Jute etc. konnten als Oxydträger nicht n
Neuerdings ist es nun gelungen, einen künstlichen F
herzustellen, der sich ebenso wie Baumwoll- u. Ramiégarn
doch ist hier die Verwendung des sonst allgemein eingeführ
durchführbar, weil beim Veraschen des imprägnierten K
eine Trennung des Oxydträgers von den Oxyden und dami

stattfindet. Man muſs bei der Kupferzellulose daher ein anderes Ausgangsmaterial, und zwar das Thoriumhydroxyd wählen. Die Imprägnierung geschieht auf einem Umweg, indem man das unl., zur Imprägnierung ungeeignete Thoriumhydroxyd auf dem Faden erst erzeugt, nachdem man diesen mit der Nitratlsg. imprägniert hat. — Das Thoriumhydroxyd zeigt im Gegensatz zum Nitrat in der Glühhitze kein Blähungsvermögen, eine Eigenschaft, die man vor der Entdeckung des Kupferzellulosefadens für die Verwendungsmöglichkeit eines Materials zur Glühkörperfabrikation als unerläſslich hielt. Die B. des Thoriumhydroxyds auf dem Faden wird durch Eintauchen des mit dem Nitrat behandelten Fadens in ein Ammoniakbad bewirkt. In neuerer Zeit hat man das auf dieses Verf. entnommene Patent, das sich im Besitz der Cerofirm-Gesellschaft m. b. H. befindet, dadurch zu umgehen verstanden, daſs man das NH_3 durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzte, welches im Stande ist, Thoriumsalze aus saurer Lsg. als Thoriumhydroxyd zu fällen.

Die Glühkörper aus Hydroxyd und Kupferzellulose haben einige Eigenschaften, die sie vor den nach alten Verff. gewonnenen vorteilhaft auszeichnen. Sie sind im Gegensatz zu diesen nicht im geringsten hygroskopisch, so daſs man sie z. B. stundenlang in W. legen kann; auſserdem besitzen sie gegen Erschütterungen eine höhere Widerstandsfähigkeit. Dies läſst sich leicht dadurch demonstrieren, daſs man die Hydroxydglühkörper nicht nur mit der Hand anfassen, sondern noch kräftigere Manipulationen mit ihnen vornehmen kann, ohne daſs sie zu Staub zerfallen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1387—89. 10/8. [16/7.] Berlin. Vortr. auf d. Hauptversammlung d. Ver. deutsch. Chemiker in Nürnberg am 8/6.) HÖNIGSBERGER.

E. Börnstein, *Über die Zersetzung fester Heizstoffe bei langsam gesteigerter Temperatur*. Vf. hat in einem besonderen App. *Hols*, *Torf*, *Braun-* und *Steinkohle* zunächst der niedrigsten zur Hervorrufung einer Zers. erforderlichen Temperatur ausgesetzt und die entstehenden Zers.-Prodd. aufgefangen, um so das Verhalten unserer gebräuchlichsten festen Heizstoffe bei langsam vorschreitender Erhitzung zu studieren. — Verss. mit Holz. Das zu den Unterss. benutzte *Kiefernstammholz* enthielt lufttrocken in Prozenten: 48,75 C, 6,48 H, 0,63 N, 40,75 O, 0,08 S, 3,21 W. und 0,1 Asche. Bei der Erhitzung in der Retorte wurde beobachtet: die erste Abspaltung von nicht brennbarem Gas bei 165°, von W. bei 180°, von brennbarem Gas bei 280°, des ersten Teers gegen 300°, von S-Verbb. bei etwa 230°. D. des geraspelten ursprünglichen Holzes 1,25, für die auf 450° erhitzte Kohle 1,27. Die aus dem Holze erhaltenen Teerwässer waren klare, beim Stehen sich bräunende Fll. von spezifischem Teergeruch und saurer Rk., die ammoniakal. $AgNO_3$- und FEHLINGsche Lsg. reduzierten. Sie ergaben bei der Dest. mit H_2O-Dampf kleine Mengen neutraler Öle, Kp. 80—200°, u. flüchtige SS. (*Essigsäure*, *Ameisensäure* und höhere SS.). Die Holzgase enthielten, im Vergleich zu früheren Angaben von PETTENKOFER, sowie von KNAPP, wenig H und viel CO_2.

Verss. mit Torf. Der benutzte *Fasertorf* von Linum zeigte lufttrocken die Zus. in Prozenten: C 43,76, H 4,16, N 2,3, O 24,57, S 0,24, H_2O 17,03 u. Asche 7,94. Bei der Erhitzung spaltete sich bei etwa 100° W., gegen 250° Gas, bei etwa 325° Teer, bei 375° flüchtige, den Kupfervitriolbimsstein schwärzende S-Verbb.; brennbar wurde das Gas erst bei 400°. Das Ausgangsmaterial zeigte D. 1,38, die auf 450° erhitzte Torfmasse 1,4. Die Torfteerwässer waren klare, schwach gefärbte Fll. von starkem Geruch, die bis 350° abgespaltenen Fraktionen zeigten neutrale, die höheren Fraktionen mehr oder weniger alkal. Rkk. $FeCl_3$ färbte die Fraktionen über 350° rot; alle Fraktionen reduzierten ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. Die bis 250 und über 300° abgespaltenen Anteile enthielten sämtlich NH_3, teilweise an Essigsäure, in höheren Fraktionen auch an CO_2 gebunden, bezw. als freie Base. In der Fraktion 250—300° war weder NH_3, noch Essigsäure nachweisbar, dagegen fanden sich in

allen Fraktionen kleine Mengen pyridinartiger Basen, krec S-haltigen, sauren Verb. von äufserst widrigem Geruch. *katechin* auf. In den Torfteeren fanden sich Hartparaffine. auch nur wieder wenig freien H und überwiegend CO_2 ne schwerer KW-stoffe und Methan.

Verss. mit Braunkohlen. Eine *märkische Braunkol* C 32,98, H 2,53, N 0,56, O 21,84, S 1,93, H_2O 33,36 u. A in der Retorte trat auf: W. bei 100°, erstes Gas bei 210 ca. 295°, merkliche Teermengen (sofort erstarrend) gege Teerwässer bildeten klare, schwach gelbliche Fll. von schwacher, saurer Rk., die *Brenskatechine* neben gröfseren *säure*, sowie ein wohl als *Kreosot* anzusprechendes Öl enthi Gasproben enthielten hauptsächlich CO_2 neben *CO*, freie *KW-stoffen* u. *Äthan*. Die Menge des letzteren nimmt mi zu. Eine *böhmische Braunkohle* enthielt in Prozenten: 6 21,7 O, 0,45 S, 1,81 W. und 6,22 Asche. In der Retorte von etwa 200° an, wesentliche Gasmengen über 250°, S-Verbb. gegen 350°. Die Gase dieser Braunkohle entsp der märkischen.

Verss. mit Steinkohlen. Zur Unters. gelangten a) *kohle*), b) *niederschlesische* (*Gaskohle*), c) *rheinisch-westfäli kohle*, *Fettflammkohle*, *Flammkohle*, *Fettkohle*, *Eßkohle*). E trat bei diesen Kohlen bei ca. 200°, die Hauptdest. bei fr brennbaren Gase bei frühestens 350° auf. Die abdestill schwach getrübte, teerig u. mehr oder weniger stark nach NH_3, *pyridinartige Basen* und *Brenskatechin* enthielten. wurden auch aus den Steinkohlenteeren Hartparaffine abg der Eßkohle wurden *Isomethylanthracen*, $C_{15}H_{12}$, F. 203 chem. Ges. **15**. 1821; **16**. 2610) u. ein dem Cracken, $C_{24}H_1$ (Monatshefte f. Chemie **21**. 118; C. **1900**. I. 592) entspre gewiesen. Die Teere aus den anderen Kohlen zeigten sä logie mit dem Teer aus JAMESONschen Koksöfen (vgl. DI früher entweichenden Gase sind reicher an CO_2 u. schwe an H als die späteren, wie bei jeder Steinkohlendest. beob ist das V. von Methanhomologen, und zwar der Verbb. n Temperaturen gegen 450°. (J. f. Gasbel. **49**. 627—30. 21 bis 671. 4/8. Charlottenburg.)

Ettore Bravetta, *Die Cheddite*. Angaben über Zus. u. die durch Zusammenschmelzen von fein gepulvertem KC von Nitrokörpern und fetten Ölen hergestellt werden. T 12% Nitronaphtalin, 8% Ricinusöl, 80% $KClO_3$; Typ naphtalin, 6% Ricinusöl, 2% Pikrinsäure und 80% K Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 125—27. 15/4. Venedig.)

F. Volpert, *Dinitroglycerin*. Dinitroglycerin eignet gefrierbarmachen von Trinitroglycerinsprengstoffen und bew zu Ammonsalpetersprengstoffen. Seine Hykroskopizität wendbarkeit nicht; die Wrkg. bleibt bei geeignetem M hinter der von Nitroglycerinsprengstoffen zurück. (Ztsch Sprengstoffwesen **1**. 167—69. 15/5. Dortmund.)

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 6a. Nr. 173231 vom 19/1. 1904. [26/7. 1906].

Karel Kruis, Prag, und **F. Ringhoffer**, Smichow b. Prag, *Verfahren zur Erzeugung von Preßhefe.* Zur Erzeugung einer haltbaren, gärkräftigen, von fremden Mikroben freien *Preßhefe* dient ein Gemisch von *stärkefreiem Kartoffelsaft* und *Rübensaft.* Der erstere wird durch Abschleudern eines ganz feinen, durch Zerreiben von gut gewaschenen, rohen Kartoffeln auf einer Reibe hergestellten Kartoffelbreies, der letztere in üblicher Weise gewonnen. Das Gemenge beider, dem noch geeignete Nährstoffe zugesetzt werden können, wird mit *Schwefelsäure* bis zu einer Acidität von 3,5—6 ccm Normalnatron pro 100 ccm Saft angesäuert und sodann durch Aufkochen sterilisiert. Durch Filtrieren erhält man eine völlig klare, lichtgelb gefärbte Fl., die zur Züchtung von Hefezellen nach einem der üblichen Verf. ohne weiteres geeignet ist; die danach gewonnene Hefe kann nach vollendeter Gärung direkt durch Abpressen gewonnen werden, u. zwar gewinnt man sämtliche während der Gärung gebildete Hefe.

Kl. 6a. Nr. 173475 vom 23/11. 1904. [13/7. 1906].

Hermann Seyffert, St. Petersburg, *Verfahren der Benutzung und Herstellung typischer Weichwässer zwecks Herstellung bestimmter Malztypen, die zur Erzeugung (Nachahmung) edler Biere, z. B. Münchener oder Pilsener, dienen sollen.* Es wurde gefunden, daß die Qualität der edlen, beispielsweise der *Pilsener* oder *Münchener Biere*, neben anderem durch die Zus. des *Weichwassers* der Mälzerei bedingt wird, indem ein an Erdalkalicarbonaten reiches W. die im Spelz der Gerste enthaltenen *Weichharze* sauren Charakters, welche einen höchst widerwärtigen, kratzend bitteren Geschmack besitzen, in größeren Mengen löst als ein an diesen Salzen armes W. Je nachdem nun eine Gerste im Weichstock der Mälzerei mit einem carbonatarmen oder mit einem carbonatreichen W. geweicht wird, werden jene Bitterharze in geringerem oder höherem Maße aus der Gerste extrahiert, mit dem Weichw. beseitigt und so dem Malze und damit dem Biere entzogen. So erzielt also ein carbonatarmes W., wie das Pilsener, ein herberes, noch etwas bitterstoffhaltiges Malz, dagegen ein carbonatreiches W., wie das Münchener, ein süßes, mildes, fast bitterstofffreies Malz. Danach besteht das neue Verf. darin, die Gerste mit Weichwässern zu behandeln, deren Gehalt an kohlensaurem Kalk u. kohlensaurem Magnesium dem der Originalwässer (z. B. Pilsener, Münchener) gleich oder annähernd gleich gemacht ist.

Kl. 6b. Nr. 172951 vom 31/8. 1905. [7/7. 1906].

Julius Kluge, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung eines Denaturierungsmittels für Spiritus aus Exkrementen, insbesondere von Schafen.* Das neue *Spiritusdenaturierungsmittel* wird aus *Exkrementen*, insbesondere aus solchen von *Schafen*, durch Auslaugen mit W. und Filtrieren oder Dest. des Auszuges im Vakuum hergestellt. Bei Benutzung des Filtrates erhält der Spiritus eine grüne Farbe, welche sich auch bei Wasserzusatz erhält; das Dest. dagegen ist wasserklar; beide Fll. erteilen dem Spiritus einen moderig stinkenden Geruch u. widerlich bitteren Geschmack, welche Eigenschaften dem Spiritus nicht mehr zu entziehen sind.

Kl. 6b. Nr. 173232 vom 2/8. 1904. [24/7. 1906].

Sigmund Fränkel, Straßburg i. E., *Verfahren zur technischen Herstellung von*

Reindiastase. Das neue, technisch verwertbare Verf. ver
Abscheiden der Diastase mittels Fällmittel, was verschi
Gefolge hat, und vergärt dafür einen mittels kurzen A
Filtrierens durch Tonfilter bakterienfrei gewonnenen Ma
gärender Hefe, worauf die so erhaltene, nunmehr zuc
Vakuum eingedampft und entweder sofort oder erst nac
folgter Dialyse eingedampft wird.

Kl. 6b. Nr. 173515 vom 16/12. 1904. [2(

Otto Pampe, Halle (Saale), *Verfahren und Einrichtu
eines gleichmäfsigen Druckes innerhalb der Kühlschlangen
zur Ausscheidung der leicht flüchtigen Nebenprodukte der Al*
kannten Dephlegmation der Spiritusdämpfe mittels der d
entgegengeführten Maische findet bei der zunehmenden E
eine Austreibung der gel. Kohlensäure statt, welche sich
stofsweise austritt, wodurch eine unregelmäfsige Arbeit des
Um dies zu vermeiden, wird die Maische dadurch, dafs d
eine Querschnittsverengung erhält, oder die Maische hier
in den Schlangen unter Druck gestellt, so dafs die Kohlens
noch in den Schlangen fliefst, aus dieser nicht entweiche
Maische in einen Entgaser ein, in welchem infolge Druck
der Maische auf gröfsere Oberflächen die Kohlensäure a
und dabei eine Menge der leichtflüchtigen Vorlaufsprodu
durch Abkühlung aus der Kohlensäure niedergeschlagen
mittel verwendet werden können. Die Dest. der Maische
Abscheidung des Vorlaufs wesentlich vereinfacht.

Kl. 8m. Nr. 172662 vom 22/3. 1904. [9

W. Zänker, Barmen, *Verfahren zur Erzeugung v
auf tierischen Fasern.* Bei den bisherigen Blauholzei
bilden sich im Färbbad viel Farbstoff enthaltende Ndd.,
Lag. zu bringen sind und daher einen starken Farbstoffv
andere Übelstände sollen nun vermieden werden durch
ammoniumoxalat allein oder mit *Kupferoxalat* an Stelle des bi
u. Kupfervitriols. Dem sauren oder neutralen Blauholzfa
neutrale Salze wie Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz, An
soche Farbstoffe, welche Wolle in saurem, bezw. schwe
wie Naphtylaminschwarz, Alizarinschwarz, Orange II, Sä
zugesetzt werden. Auch können die erhaltenen Färbung
mit Bichromat oder anderen oxydierenden Mitteln, wodu
erzielt wird, unterzogen werden.

Kl. 8m. Nr. 173685 vom 31/3. 1905. [31

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfe
pflanzlicher und tierischer Textilmaterialien mit Schwefel
störende Wrkg. des Schwefelalkalis beim Färben mit Schw
und die Affinität des Farbstoffs zur Faser zu erhöhen, w
in Ggw. von Salzen reduzierend wirkender organische
Milchsäure und dgl. vorgenommen. Es wird so möglich,
seide mit Schwefelfarben anzufärben, ohne dafs die Festi

Kl. 8a. Nr. 172675 vom 21/5. 1905. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167530 vom 26/4. 1905; vgl. C. **1906**. I. 983.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden.* Die bei dem Verf. des Hauptpat. verwendeten Metallsalze können nun mit gleichem Erfolg auch durch die entsprechenden Metalloxyde oder auch die Metalle selbst, insbesondere Eisenoxyd und Eisen, welche in möglichst fein verteilter Form anzuwenden sind, ersetzt werden.

Kl. 8a. Nr. 172676 vom 13/7. 1905. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167530 vom 26/4. 1905; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden.* Um bei dem Verf. des Hauptpat. auch mit nicht alkal. Druckfarben arbeiten zu können, werden denselben, außer den Metallsalzen nun noch *Nitrite* zugesetzt; auch kann man anstatt dessen auch den gefärbten Stoff mit Nitritlösung tränken und die nitritfreie Ätze dann aufdrucken. Außer auf *α-Naphtylaminbordeaux* lassen sich auch auf anderen Böden, z. B. auf p-Nitranilinrot, Chloranisidinorange, o-Nitrotoluidgelb, Dianisidinschwarz, Chrysoidinbister etc., nach diesem Verf. gute Resultate erzielen.

Kl. 10b. Nr. 173686 vom 26/1. 1905. [2/8. 1906].

Max Elb, G. m. b. H., Dresden-Löbtau, *Verfahren zur Herstellung von Briketts, insbesondere aus Brennstoff mit Sulfitzelluloseablauge.* Als Bindemittel für Briketts aus Holzkohlen, Steinkohlen, Torf, Lignit und anderen Brennstoffen soll nun die gemäfs Patent 166947 (vgl. C. **1906**. I. 801) aus Sulfitzelluloseablauge u. *Aldehyden* hergestellte M. dienen, von welcher infolge ihrer gröfseren Klebkraft eine wesentlich geringere Menge für die gleiche Menge Brikettiergut erforderlich ist, als von nicht mit Aldehyden behandelter Lauge, so dafs eine wesentliche Erhöhung des Aschengehaltes der Briketts nicht eintritt. Durch Erhitzen können diese in bekannter Weise auch noch wasserunlöslich gemacht werden.

Kl. 10c. Nr. 173630 vom 24/6. 1902. [27/7. 1906].

Schwarzer Diamant Adler & Kittler, Memel, *Verfahren der ununterbrochenen Entwässerung von Torf unter stetiger Bewegung der Torfmasse.* Eine Entwässerung von *Torf* im ununterbrochenen Betriebe soll nun dadurch bewirkt werden, dafs der nasse Torf kontinuierlich durch einen mit cylindrischer Siebeinlage versehenen liegenden cylindrischen Behälter, der unter Vakuum gesetzt wird, hindurch geführt wird, während innerhalb der Siebeinlage ein Rührwerk arbeitet, dessen Rührarme wie die Welle hohl u. durchlöchert sind und zur Zuleitung von h. Luft und als positive Elektrode dienen, während der metallene Siebcylinder die negative Elektrode bildet.

Kl. 12d. Nr. 173129 vom 16/2. 1904. [17/7. 1906].

Gustav Wagner-Schmidt, Wien, *Verfahren zur Trennung von Gemischen flüssiger und fester schmelzbarer Stoffe, wie Öl und Stearin, Paraffin u. dergl., in Filterpressen mit zwecks Ausübung einer Pressung auf das Filtergut ineinander dicht geführten Filterplatten.* Die Trennung solcher Gemische geschah bisher in der Weise, dafs die fl. Bestandteile in einer *Filterpresse* mit dem durch diese auszuübenden Flüssigkeitsdruck abgepreßt, bezw. abfiltriert wurden, worauf erst das vollständige Auspressen der festen Rückstände in einer hydraulischen Presse zwischen Platten unter einem höheren Drucke, als ihn die Filterpressen zulassen, erfolgt. — Außerdem, dafs man hierbei zwei App. braucht, erfordert die von Hand aus erfolgende Übertragung der Rückstände von der einen zur anderen Presse viel

Zeit und Mühe und ist insbesondere bei jenen Fll., bei d
sondere angewendet wird, nämlich bei der Trennung und
ölen enthaltenen Paraffins, für die Gesundheit der Arbeiter
teile werden nun dadurch beseitigt, daſs sowohl das eigent
wie auch das Entfernen der festen Rückstände aus der Pre
ohne Zerlegen der Presse erfolgt, indem die geschmolzene
ineinander verschiebbaren Filterplatten durch ein besonders
werden. Sollen also Fll., wie dies beispielsweise bei der
oder *Paraffin* aus *Erdölen* der Fall ist, von in den Ölen en
festen Körpern getrennt werden, dann wird die Filterpresse
festen Stoffe aus dem Öl gekühlt und sodann zur Entfer
reinen Stoffes (Rückstandes) aus der Presse erwärmt, wodurch
und unfiltriert aus der Presse fieſst.

Kl. 12g. Nr. 173826 vom 16/11. 1905. [23/7
(Zus.-Pat. zu Nr. 172680 vom 14/4. 1904; vgl

Heinrich Stroh, Heilbronn, Württemberg, *Apparat zu unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigke* App. des Hauptpatentes wird nun dahin verbessert, daſs de zwischen Entwicklungsgefäſs und Flüssigkeitsbehälter, bezw zwei Hähne oder dgl. abgesperrt werden kann, wovon der zur Regulierung der Gasentw., der andere zur In- u. A des App. dient, wodurch eine jedesmalige neue und umstän Gasentw. nach Unterbrechung der Gasentnahme vermiede mündet der Gasverbindungskanal nicht direkt in den Flüssi mittels einer Ansatzröhre, über welche eine dicht anschlieſse geschoben ist, die mehr oder minder tief in die Fl. einget daſs das Gas, um vom Entwickler in das Flüssigkeitsgefäſ diesen Rohransatz samt einem beliebigen Teil der Fl. im F strömen muſs, wodurch das Maximum der Gasentw. unabhä Eintauchung des Entwicklers beliebig begrenzt werden kan des Gasverbindungskanals behufs weiterer Verminderung de geringem Grad stattfinden muſs zwecks Erzielung einer re Ferner wird die Gasverb. zwischen beiden Gefäſsen mittels einem beliebig einstellbaren Gasdruck im App. selbsttätig schlossen, wodurch die Gasentw. ganz oder teilweise aufh App. einen gleichbleibenden Gasdruck zu erzielen, die Gas bequemer zu gestalten und unabhängig von zeitweisen S zu machen.

Kl. 12k. Nr. 173519 vom 28/10. 1903. [27/7

August Schneller, Ginneken b. Breda und **Dirk Koel** *Verfahren zum Behandeln von Gasen oder Gasgemischen Entladungen.* Die bei App. der genannten Art benutzten d aus festen Substanzen, wie Glas, Glimmer, emaillierte Metall bei Anwendung hochgespannter Ströme manche Überstände durch den Ersatz der festen Substanzen durch Fll. mit Leitungswiderstand, wie *Öl, Bzl., Schwefelkohlenstoff*, ge anwendung fester dielektrischer Schichten vermieden werde dielektrischen Schichten genügend kühl zu erhalten, genügt oder zeitweilig in Bewegung (Umlauf) zu erhalten.

Wilhelm Wunder, Nürnberg, *Verfahren zur Elektrolyse zähflüssiger Körper, insbesondere teigartiger Massen.* Bei der Elektrolyse zähflüssiger MM. veranlafst die die durch die Zähflüssigkeit des Elektrolyten bedingte mangelhafte Gasableitung mancherlei Übelstände, welche nun dadurch vermieden werden sollen, dafs der zu elektrolysierende Körper zwischen zwei den Elektrolyten nur einseitig berührende Elektroden eingebracht u. das an diesen sich ansammelnde, gegebenenfalls durch Gegeneinanderpressen der Elektroden aus dem Elektrolyten verdrängte Gas durch natürliche oder künstlich erzeugte Kanäle der Elektroden abgeführt wird. Da auch bei der Elektrolyse von Fll. die Entfernung u. Trennung der Gase häufig Schwierigkeiten bereitet, so ist es unter Umständen von Vorteil, die Fll. mit indifferenten Körpern, beispielsweise gemahlener Kieselerde, zu einer teigartigen M. zusammenzumischen und diese M. nach dem vorliegenden Verf. zu behandeln. Der Druck auf die Elektroden kann beliebig erhöht werden, sobald der Querschnitt der Kanäle in der Elektrode entsprechend eng gewählt ist, um zu verhindern, dafs die zu elektrolysierende M. aus dem Gefäfs in die Kanäle herausgepreſst wird. Da die Kanäle bei Anwendung höheren Druckes sehr klein ausfallen müfsten, wodurch die Elektrode stark geschwächt würde, so ist es zweckmäfsig, zwischen dem Elektrolyten und der mit Kanälen versehenen Elektrode eine für die Gase durchlässige, hinreichend poröse Schicht, beispielsweise von Kohlenstücken, welche alsdann die Rolle der Elektroden übernehmen, anzuordnen, während die Kanäle ihre gewöhnliche Gröfse behalten können.

Kl. 12i. Nr. 173130 vom 26/5. 1904. [7/7. 1906].

E. A. Behrens u. **Joh. Behrens**, Bremen, *Verfahren zur Gewinnung der Kohlensäure aus Generatorgas unter Benutzung einer alkalischen Absorptionslösung.* Das Verf. bezweckt die Gewinnung von *Kohlensäure* aus den durch Verbrennung von *Generatorgas* entstandenen Verbrennungsgasen in der Weise, dafs die Verbrennung in einem *Gasmotor* erfolgt u. die hierbei entstandenen kohlensäurehaltigen Auspuffgase durch eine auf der Dissociationstemperatur gehaltenen Alkalicarbonatlsg. unter Druck geleitet werden u. die hierbei absorbierte Kohlensäure durch Druckentlastung aus der Lsg. wieder ausgeschieden wird. Dieses Verf. erfordert nur ein Drittel der bei den bisherigen Verff. nötige Lauge und nur wenig Heizmaterial, da die Wärme der Auspuffgase genügt, die Absorptionslauge auf der erforderlichen Temperatur zu erhalten.

Kl. 12i. Nr. 173239 vom 12/6. 1904. [7/7. 1906].

Chemische Fabrik Rhenania u. **Fritz Projahn**, Stolberg bei Aachen, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen.* Bei der Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen in einem schachtförmigen oder ähnlich geformten Ofen (CLAUS-Ofen), in welchem die mit Sauerstoff oder Luft gemischten schwefelwasserstoffhaltigen Gase von oben nach unten über Kontaktmaterial geführt werden, benutzte man bisher fast ausschliefslich Raseneisenerz als Kontaktmasse, wobei aber beträchtliche Verluste an Schwefel in den Abgasen eintraten; dies und andere sich bei der Benutzung von Raseneisenerz ergebende Übelstände sollen nun vermieden werden, wenn als Kontaktsubstanz *Bauxit* oder ähnlich zusammengesetzte aluminiumoxydhaltige Materialien benutzt werden, welche eine gröfsere Reaktionskraft als die bisher benutzte Eisenverb. besitzen, was sich schon bei Inbetriebsetzung eines frisch gefüllten Ofens vorteilhaft bemerkbar macht. Die Inbetriebsetzung eines mit Raseneisenerz (Eisenoxydhydrat) frisch gefüllten *Clausofens* geschieht in der Weise, dafs die Kontaktmasse zunächst durch hindurchgeleitete h. Feuergase vor-

gewärmt wird. Nachdem dann noch durch Anzünden eines Holz- oder Kohlenfeuers auf der Kontaktmasse für die sofortige Entzündung des Gasgemisches Sorge getragen ist, erfolgt die Überleitung des Gasgemisches aus Schwefelwasstoff und Luft. Da Schwefelwasserstoff mit Luft im Überschufs ein explosives Gasgemisch darstellt, sind solche Inbetriebnahmen nicht ungefährlich. Tatsächlich sind hierbei in England gewaltige Explosionen vorgekommen. Ein mit Bauxit gefüllter CLAUS-Ofen braucht weder vorgewärmt zu werden, noch braucht der Prozefs durch einen Feuerbrand eingeleitet zu werden. In kurzer Zeit wird selbsttätig die zur kontinuierlichen Ofenarbeit erforderliche Temperatur erzeugt. Da kein Feuerbrand angewendet wird, und die Schwefelwasserstoffgase sofort bis auf einen geringen Rest von der Kontaktmasse gebunden werden, ist eine Explosionsgefahr so gut wie ausgeschlossen. Auch sind hierbei die Schwefelverluste in den Abgasen aufserordentlich geringer als bei Inbetriebsetzung eines mit Raseneisenerz gefüllten Ofens.

Kl. 12i. Nr. 173900 vom 12/7. 1903. [26/7. 1906].

H. L. Herrenschmidt, Genest (Mayenne), *Verfahren zur Abscheidung reiner Vanadinsäuren aus unreinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen.* Alle Verff., welche bisher zur Darst. reiner *Vanadinsäure* aus Alkalivanadatlsgg., im besonderen solchen, welche durch Aufschliefsen vanadinhaltiger Prodd. erhältlich sind, vorgeschlagen wurden, beruhen im wesentlichen auf einer äufserst umständlichen Darst. von vanadinsaurem Ammonium, welches durch Glühen in Vanadinsäure übergeführt wird. Nach dem neuen Verf. gelingt es, die Vanadinsäure in weit einfacherer Weise, und zwar unmittelbar als solche aus unreiner, im besonderen Kieselsäure enthaltender Alkalivanadatlsg. dadurch darzustellen, dafs eine Alkalivanadatlsg., wie solche z. B. durch Aufschliefsen eines beliebigen vanadinhaltigen Prod. mittels Alkalicarbonat und Kohle erhältlich ist, zunächst entweder durch Eindampfen und Kristallisieren oder zweckmäfsiger durch Zusatz von Vanadinsäure behufs Abscheidung, bezw. Fällung der Kieselsäure gereinigt wird und die gereinigte Lsg. zur Sirupkonsistenz eingedampft u. daraus die Vanadinsäure mit Schwefelsäure gefällt wird. Die Benutzung von Vanadinsäure bietet den Vorteil, dafs dadurch schon aus verd. Alkalivanadatlsgg., wie solche im Laufe der Fabrikation erhalten werden, die Kieselsäure gefällt wird, was bei Verwendung anderer SS. nicht bewirkt werden könnte, da diese erst in konz. Lsgg. eine Fällung hervorrufen, wodurch auch Vanadinsäure gefällt würde und somit eine Trennung der Kieselsäure von der Vanadinsäure nicht bewerkstelligt werden könnte.

Kl. 12i. Nr. 173976 vom 4/1. 1905. [27/7. 1906].

George Alfred Stebbins, Watertown (V. St. A.), *Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge.* Bei den bisherigen App. zur Herst. von Bisulfitlaugen durch Absorption der schwefligsauren Gase durch in mehreren hintereinander geschalteten Zellen befindliche Alkalilauge findet eine genügende Kühlung des Gasstromes nicht statt. Um nun eine genügende Kühlung sowohl des Gasstromes, als auch der Lauge zu erzielen, ist der vorliegende App. in eine Anzahl von Zellen geteilt, von denen die einen zur Absorption, die anderen zur Kühlung der Gase dienen, wobei die Anordnung so getroffen ist, dafs die Gase nacheinander einen Kühlraum und einen Absorptionsraum durchströmen. Ferner wird das in die erste Absorptionszelle zu leitende schwefligsaure Gas vorher abgekühlt, und zwar wird der Gasstrom, bevor er in die zu diesem Zwecke vorgeschaltete Kühlkammer gelangt, auseinandergezogen oder verbreitert, um eine recht schnelle und ergiebige Wärmeentziehung zu erzielen. Die Absorptions- und Kühlzellen werden durch nicht bis auf den Boden, bezw. an die Decke eines gemeinschaftlichen Behälters reichende Scheidewände gebildet, zum Zweck, die Gase beim Überströmen von einer Absorptionszelle

breiten Bandes zu führen, wodurch sie sowohl der Absorptionslauge, als auch dem Kühlmittel eine grofse Angriffsfläche darbieten.

Kl. 12i. Nr. 173977 vom 8/10. 1905. [26/7. 1906].
(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 20/2. 1905 gewährt worden.)

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse.* Das bei Anwendung kleiner Strommengen bei der elektrolytischen Darst. von Persulfat beobachtete starke Sinken der Ausbeute rührt, wie gefunden wurde, von der B. von CAROscher Säure her. Dieselbe wird an der Anode unter Sauerstoffentw. zerstört und wirkt somit als anodischer Depolarisator, wodurch natürlich die Persulfatausbeute entsprechend herabgehen mufs. Um dies zu vermeiden, wird nun die CAROsche S. in dem Mafse ihrer B. durch Hinzufügen leicht oxydierbarer Substanzen zum Elektrolyten zerstört. Als Zerstörungsmittel für die CAROsche S. sind die verschiedensten Stoffe verwendbar. Für die Natriumpersulfatdarst. haben sich Natriumsulfit, Disulfit, Salzsäure und Kochsalz am zweckmäfsigsten erwiesen. Letztere Zusätze wirken besonders günstig durch den Umstand, dafs das Chlorion, ähnlich wie das Fluorion, das Anodenpotential erhöht und daher, wie schon ELBS bei der Darst. der freien Überschwefelsäure beobachtet hat, die anodische Oxydation begünstigt.

Das Verf. benutzt die Tatsache, dafs CAROsche S. bei gewöhnlicher Temperatur ein viel kräftigeres Oxydationsmittel ist als Überschwefelsäure und daher durch reduzierende Substanzen zuerst zerstört wird. Fügt man zu einer CAROschen S. enthaltenden Persulfatlsg. eine dem Gehalt an ersterer entsprechende Menge einer derartigen Substanz hinzu, so kann man, ohne irgend einen Verlust an Überschwefelsäure zu erleiden, die CAROsche S. vollständig zerstören.

Kl. 12i. Nr. 174097 vom 12/1. 1905. [31/7. 1906].

Robert Gans, Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Erdalkalialuminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen.* Die Verwendung der *Zeolithe* beruht auf ihrer Eigenschaft, den durch sie hindurch filtrierenden *Melassen* ihren *Alkaligehalt* zu entziehen, indem sie das Alkali derselben, die sog. *Melassebildner*, gegen ihren Erdalkaligehalt austauschen, so dafs noch ein grofser Teil Zucker durch Kristallisation gewonnen werden kann. Dieser Austausch mufs, wenn diese Verwendung der Zeolithe technisch brauchbare Resultate ergeben soll, natürlich in möglichst kurzer Zeit geschehen. Hierzu geeignete Zeolithe werden nun erhalten, wenn man zwecks Vermeidung der B. freien, die Zeolithe zerstörenden Kalkes entweder eine von ungebundenem Alkali freie Alkalialuminatlsg. auf Kieselsäurehydrat unter nachträglichem Zusatz von Erdalkalichloridlsg oder aber unl. Erdalkalialuminate auf vollständige oder unvollständige Lsgg. von Kieselsäurehydrat in Alkali einwirken läfst, die Endprodd. entsprechen in ihrer chemischen Zusammensetzung den natürlichen Zeolithen gemäfs den Formeln $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 8H_2O$ u. $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 6H_2O$. Nur diese Erdalkalialuminatsilikate sind zu einem schnellen Austausch des Alkalis der Melassen geeignet, nicht aber die Tonerdedoppelsilikate.

Kl. 12i. Nr. 174128 vom 11/1. 1905. [31/7. 1906].

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, *Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen.* Es wurde gefunden, dafs wie bei dem Verf. des Patentes 136678 (vgl. C. **1902**. II. 1349) durch Zusatz von Dichromat zum Elektrolyten die kathodische Reduktion bei der

ohne Diaphragma, nun auch durch Zusatz von im Elektr
dungen verhindert werden kann. Nach Versa. ist es be
136678 nicht von Wesenheit, die zugesetzte Chromverb.
zu erhalten; es handelt sich vielmehr lediglich darum,
neben dem neutralen Chromat auch freies Alkali bild
wachsen des Hypochloritgehaltes über die zulässige Gren
Intakterhalten des Dichromatgehaltes ist lediglich eine du
gebotene Maſsnahme, da man im praktischen Betriebe a
lyten am bequemsten auf seinen Zustand schlieſsen kann.
von vornherein ein bestimmtes *Vanadiumsals* dem Elektr
kann beliebige Vanadiumverbb., wie Chlorid, Nitrat ode
diesen bildet sich dann im ersten Stadium des elektrolyt
das *Vanadat* des im Elektrolyten vorhandenen Alkalis.
bis 1 g Vanadiumchlorid auf 1 l des Elektrolyten erweist
als ausreichend. Die Vanadiumsalze bieten nur den Vor
Vergiftung während des Betriebes sowie durch das fer
Verwendung von Chromsalzen verringert ist, und daſs m
trolyt bereits an Chlorat gesättigt ist, und die Aussch
ruhig weiter elektrolysieren kann, wenn man nur daft
schiedene Chlorat von den Elektroden ferngehalten wird.

Kl. 12i. Nr. 173901 vom 18/12. 1904. [2

Ettore Crudo, Rom, *Verfahren zur Gewinnung von*
von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat. Das neue Verf.
von *Ätzalkalien* aus *Alkalidisulfat*, und zwar in einem E
Dicalciumphosphat als Zwischenprod. verwendet wird. I
calciumphosphat weist gegenüber der bereits bekannten
ciumphosphat groſse Vorteile auf, indem sich dadurch de
säure und Kalk zur Gewinnung einer bestimmten Meng
Mindestmaſs reduziert. Das Dicalciumphosphat wird in
wiedergewonnen und kehrt immer wieder in den Betrieb
das neue Verf. darin, daſs eine mit Schwefelsäure versetz
auf Dicalciumphosphat behufs B. einer Lsg. von Monos
Phosphorsäure unter Abscheidung von Gips zur Einw. ge
wird sodann zwecks Abstumpfung der freien Phosphorsä
ciumphosphat und sodann mit so viel Ätzkalk behandelt,
phat in Dialkaliphosphat unter Abscheidung von wieder in
Dicalciumphosphat übergeführt wird, worauf aus der erha
phosphats durch weiteres Behandeln mit Kalk unter Al
Verf. von neuem zu verwendenden Tricalciumphosphat das

Kl. 12m. Nr. 173902 vom 1/11. 1904. [26
(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Pr
vom 30/10. 1903 gewährt worden.)

William Taylor Gibbs, Buckingham (V. St. A.), *V*
schlieſsung von schwer aufschlieſsbaren Silikaten. Kieselflu
mal frisch gefällte gelatinöse Kieselsäure auflöst und som
Silikaten nicht in Frage kommen konnte, wird nach vorli
hierzu nutzbar gemacht. Es wurde nämlich gefunden, da
nassem Wege aufschlieſsbare *Silikate*, wie *Feldspat, Kalig*
Weise mittels Mineralsäuren, z. B. *Schwefelsäure*, aufge

versetzt. Dabei findet ein Verbrauch der Kieselfluſssäure, bezw. die Überführung in Verbb., aus denen sie mittels besonderer Verff. regeneriert werden müſste, nicht statt, sondern sie findet sich in der erhaltenen Lsg. wieder. Diese eigentümliche Tatsache wird damit erklärt, daſs die Kieselfluſssäure als katalytisch wirkendes Zwischenglied eingreift. Ein Zusatz von 2—4% Kieselfluſssäure zu der anderen Mineralsäure hat sich als hinreichend erwiesen.

Kl. 12n. Nr. 173773 vom 8/7. 1904. [26/7. 1906].

Heinrich Schweikert, Bonn, *Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Groſsbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse.* Die Darst. einer wegen ihres niedrigen Herstellungspreises zum Reinigen von W. im Groſsbetriebe geeigneten, *kolloidalen Eisenhydroxydlösung* geschieht ohne Dialyse wie folgt: Eisenchloridlsg., welche frei von Schwefelsäure sein muſs, wird allmählich mit einer in kleineren Mengen zugefügten, gleichfalls schwefelsäurefreien Sodalsg. in der Weise versetzt, daſs man den entstehenden Nd. sich immer erst wieder auflösen läſst, und zwar so lange, bis die Lsg. sich mit Rhodansalzen nicht mehr blutrot färbt, aber im durchfallenden Lichte noch klar erscheint. Alsdann fügt man der Lsg. noch so viel einer Lsg. von doppeltkohlensaurem Natrium oder einer stark verd. Sodalsg. hinzu, daſs das Eisen sich als chlorhaltiges Eisenhydroxyd abscheidet, die Fl. aber noch schwach sauer bleibt. Hierauf läſst man den Nd. abtropfen, wäscht mit W. in nicht zu reichlicher Menge nach u. befreit möglichst von der Fl. durch Absaugen. Endlich wird der noch feuchte, gelatinöse Nd. in der nötigen Menge W., erforderlichenfalls unter Zusatz einer ganz geringen Menge Eisenchlorid, aufgelöst.

Kl. 12n. Nr. 173774 vom 11/1. 1905. [30/7. 1906].

Hans Foersterling, Perth Amboy (V. St. A.), *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Zinnoxyd.* Um ein von niederen Oxydationsstufen freies u. daher rein weiſses (nicht miſsfarbiges) u. für Emaillierzwecke geeignetes *Zinnoxyd*, SnO_2, zu gewinnen, wird Zinnmetall in einem Flammofen in Ggw. von vorher erhitzter Luft von der über den Herd streichenden Flamme direkt und derart erhitzt, daſs die Temperatur, bei welcher Zinn und Luft in Berührung kommen, über der Bildungstemperatur niederer, miſsfärbender Oxyde liegt.

Kl. 12q. Nr. 172933 vom 14/7. 1905. [5/7. 1906].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung eines Wismuttannats, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahekommt.* Erhitzt man Wismuthydroxyd mit einer Tanninlsg., so erhält man das bekannte und in der Therapie angewendete Bismuthum subtannicum oder Wismutmonotannat: $(OH)_2Bi \cdot OC_{14}H_9O_8$, welches dieser Formel nach 41% Bi_2O_3 u. in Wirklichkeit wenigstens 40% Bi_2O_3 enthält. Dasselbe Prod. entsteht, wenn Wismutnitrat mit dem Dreifachen der äquimolekularen Menge gerbsauren Natriums gekocht wird. Vermeidet man jedoch bei dieser Umsetzung das Erwärmen, so erhält man an Tannin reichere Wismuttannate, deren Zus. dem *Wismutditannat*, $BiOH(OC_{14}H_9O_8)_2$, nahekommt. Danach besteht das neue Verf. darin, daſs man ein n. Wismutsalz mit der Lsg. eines solchen gerbsauren Salzes, dessen Basis mit der S. des Wismutsalzes ein l. Salz bildet, umsetzt u. das ausgeschiedene Prod. mit W. oder einem anderen Tanninlösungsmittel wäscht und trocknet, indem man bei dem ganzen Prozeſs Temperaturerhöhungen vermeidet. Das erhaltene Prod. ist ein leichtes, hellgelbes Pulver von sehr schwach säuerlichem Geschmack. Der k. wss. Auszug reagiert ganz schwach sauer und gibt mit Eisen-

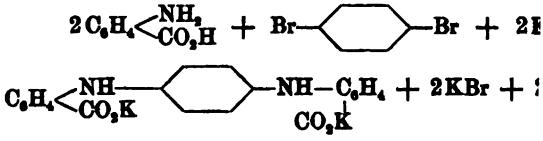
chlorid schwache Blaufärbung. Es ist in k. Natronlauge
Salzsäure. Der Gehalt an Bi_2O_3 beträgt etwa 20% u. sc
je nach dem Gehalt an W., welches bei 100—110° entwe
Prod. enthält 24,7% Bi_2O_3, kommt also der obigen For
welches 26,8% Bi_2O_3 enthält, nahe. Kocht man dieses Di
es ein Mol. Tannin ab und geht in das etwa 40% Bi_2O
über. Das neue Wismuttannat hat vor dem bisherige
therapeutische Wrkg. voraus, die aufser auf dem höhere
darauf beruht, dafs es die Hälfte seines Tanningehalts vi
bisherige Präparat; denn es zerfällt ja zunächst in 1 Mol
bisherigen Präparates, welches sein Tannin schwerer abs

Kl. 12q. Nr. 173522 vom 8/12. 1904. [16

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von A*
benzolsulfo- und benzoldisulfosaures Kalium beim Versch
nur geringe Ausbeuten von Amin ergeben, vollzieht sic
Sulfosäuregruppe durch die Aminogruppe bei *Naphtolderi*
wenn man die Naphtolsulfosäuren mit Natriumamid, zw
gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, die
abschlufs und als Verdünnungsmittel dienen sollen, z. B.
siedenden *KW-stoffen*, *Chinolin* u. dgl., bei höheren T
Man gelangt so auf einfache Weise zu bisher nur auf
Aminen. So wird aus der *2,7-Naphtolsulfosäure* das in
(Dibenzoylverb., F. 187°), aus der *1,5-Naphtolsulfosäure* di
benzoylverb., F. 273°), aus der *1,8-Naphtolsulfosäure* das 1
F. 163—164°) erhalten. — In anderen Fällen erfolgt gl
minierung der Sulfogruppe eine Umlagerung, in dem di
andere Stelle des Moleküls tritt. So bildet sich aus der
Naphtolsulfosäure) an Stelle des 2,6-Aminonaphtols das *5,*
unter Zers.; *Monoacetylderivat*, F. 218°; *Diacetylderivat*, F. 1
F. 153°; *Dibenzoylderivat*, F. 233°; *Pikrat*, F. 185°). Ebens
schmelzen der *2,8-Naphtolsulfosäure* *5,2-Aminonaphtol*,
verunreinigt.

Kl. 12q. Nr. 173523 vom 21/2. 1905. [14/7

Irma Goldberg, Genf, und **Fritz Ullmann**, Charlot
Darstellung von Arylanthranilsäuren. Arylanthranilsäuren
wenn man *Anthranilsäure* auf *Brombensol* oder dessen *p-s*
wie auf *α-Bromnaphtalin* bei Ggw. von *Kupfer* oder des
unter Zusatz eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnung
Bei Anwendung von *p-Dibrombensol* verläuft die Rk. wie f



Die bisher in analoger Weise nur bei o-Halogenderi
benzoesauren Salzen beobachtete katalytische Wirku
Patt. 145189, 146102, 146950 und 148179; C. **1903**. II. 1(
I. 412) tritt hiernach also nicht nur bei p-substituierten Br
auch *Monobrombensol* vermag in Ggw. von Kupfer sein

carbonat, Amylalkohol u. Cuprochlorid die bekannte *Phenylanthranilsäure*, F. 184°. Die auf analoge Weise aus *p-Bromtoluol*, *α-Bromnaphtalin* gewonnenen SS. sind völlig identisch mit den im Pat. 145189 beschriebenen Verbb. Verwendet man an Stelle von Brombenzol *p-Bromanilin*, so erhält man die *p-Aminophenylanthranilsäure* F. (aus Xylol) bei ca. 200° unter Zers.; unl. in W., wl. in h. verd. SS. u. ll. in A. Bei Anwendung von *p-Bromnitrobenzol* erhält man das *Kaliumsalz* der *p-Nitrophenylanthranilsäure* in roten Nadeln, aus deren wss. Lsg. die freie S. in gelben Nadeln, F. 211°, ll. in sd. A. und Eg., wl. in Bzl., unl. in W., durch Salzsäure abgeschieden wird. — Die unter Verwendung von *p-Dibrombenzol* (s. obige Gleichung) erhältliche *s-Diphenyl-p-phenylendiamin-o-dicarbonsäure* schmilzt bei 288° unter Zers. u. ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl., gut l. in sd. Nitrobenzol. Das aus *p-Brombenzolsulfosäure* u. Anthranilsäure (Kaliumsalz) erhaltene u. mit Chlorkalium abgeschiedene *Kaliumsalz der p-Sulfophenylanthranilsäure* ist ll. in W., wl. in A. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Lsg. gelbbraun und fluoresziert stark blau, wie das im Pat. 146102 beschriebene Natriumsalz derselben S.

Kl. 12q. Nr. 173610 vom 27/1. 1905. [21/7. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen*. Auch die β-substituierten Dihalogenhydrine, $R\cdot C(OH)(CH_2\cdot Halogen)_2$, des Pat. 168941 (vgl. C. **1906**. I. 1471) führen wie bei dem Verf. nach Pat. 169746 (vgl. C. **1906**. I. 1584) unter Einw. von Ammoniak oder von organischen Basen (Amid-, Imid- und Nitrilbasen) zu neuen Alkoholbasen der Formel $R\cdot C(OH)\cdot\left(CH_2\cdot N<\begin{matrix}X\\X_1\end{matrix}\right)_2$ (worin R Alkyl oder Aryl, X u. X_1 entweder ein H-Atom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können), welche wegen ihrer *Harnsäure lösenden* Eigenschaft medizinische Verwendung finden sollen. So wird aus dem *β-Äthyldichlor-*, bezw. *-dijodhydrin* u. *Dimethylamin*, bezw. *Trimethylamin* das neue *Äthyltetramethyldiaminoglycerin*, $C_2H_5\cdot C(OH)\left(CH_2N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$, beim Erhitzen auf 180° und den üblichen Reinigungsmethoden als ein wasserhelles Öl, Kp_{17}. 87°, erhalten, das auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert u. mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure neutrale, bezw. saure Salze gibt. Das *neutrale, salzsaure Salz*, $C_2H_5\cdot C(OH)\left(CH_2\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\cdot HCl\right)\left(CH_2\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$, ist eine weiße, kristallinische, in W. äußerst ll. und sehr hygroskopische Substanz. Das neutrale *salicylsaure Salz* stellt einen in W. gleichfalls sll. dicken Sirup dar. Besonders gut zur Charakterisierung der Base eignet sich das einfach *jodwasserstoffsaure Salz*. Es scheidet sich in wohlausgebildeten Kristallen aus, wenn man konz. Lsgg. irgend eines neutralen Salzes der Base in W. mit ziemlich konz. wss. Lsgg. eines Jodalkalis, z. B. Jodkalium, mischt und die Mischung abkühlt. Die neue Verb. wird abgesaugt, getrocknet und ist dann vorzüglich haltbar. Sie gibt mit W. eine völlig neutral reagierende Lsg. Die aus β-Äthyldichlorhydrin u. *Ammoniak* erhaltene neue Alkoholbase ist ein dickes, farbloses Öl, von basischem Geruch, ll. in W., Kp_{16}. 115°; die aus *β-Äthyldibromhydrin* und Anilin erhaltene Base ist ein gelbes Öl von chinolinähnlichem Geruch, Kp_{17}. 145—148°. — In analoger Weise werden erhalten: *β-Phenyltetramethyldiaminoglycerin*, $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot\left(CH_2\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$, aus β-Phenyldichlorhydrin und Dimethylamin, gelbliches Öl von basischem Geruch, Kp_{11}. 139,5°. — *β-Äthyldipiperidinoglycerin*, $C_2H_5\cdot C(OH)\left(CH_2\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2\right)_2$, farbloses,

$\left(CH_2 \cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)\left(CH_2 \cdot N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right)$, farblose Fl., Kp_{16}. 107°.

Kl. 12q. Nr. 173631 vom 27/1. 1905. [23

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elber

stellung von Diaminoalkylestern. Behandelt man die v Aminoalkohole mit acidylierenden Mitteln, so werden d gruppe entsprechend verestert und liefern medizinisch Gegensatz zu den bekannten analogen Prodd. (vergl. C. 1 vollkommen neutrale Salze, während die Salze der e Die Darst. neutraler Salze ist aber ein Fortschritt für die barkeit dieser Körper, da sie, wie sich herausgestellt hat barkeit besitzen. Man kann durch Alkalizusatz zu den neuen Prodd. sogar alkal. Lsgg. herstellen, was einen gro bekanntlich alle Körpersäfte alkal. sind und aus sauren S Aufserdem besitzen die neuen Körper noch den wesentlich heblich weniger reizend wirken, und dafs z. B. der Benz anästhesierende Kraft besitzt, als Cocaïn. Sehr lung der neuen Prodd. für ihre therapeutische Verwendb stand, dafs die Benzoylester neben ihrer starken anästhesi Mydriase verursachen. Die aus *β-Äthyltetramethyldian chlorid* erhaltene *Benzoylbase* gibt, mit 1 Mol. HCl behan $C_2H_5 \cdot C(CH_2 \cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \cdot HCl)(O \cdot COC_6H_5) \cdot \left(CH_2 \cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$, au in weifsen Kristallen, bei 100° getrocknet F. 169°, ll. in W in A., zumal beim Erwärmen, swl. in Ä.

Das aus *β-Phenyltetramethyldiaminoglycerin* und *Benz soat*, *β-Phenyltetramethyldiaminoglycerinbenzoat*, ein dick Salz, ein weifses Kristallpulver, F. 187°, überaus ll. in W. Lsg. reagiert neutral; es ist ein ebenso starkes Anästhet Die aus *β-Äthyltetramethyldiaminoglycerin* und *Isovaleri* Verb., $C_2H_5 \cdot C\left(CH_2 \cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)\left(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)\left(CH_2\right.$ lose Fl. von schwach aromatischem und basischem Geru fach salzsaures Salz konnte bisher noch nicht kristallinisch man aber zu seiner neutralen wss. Lsg. eine nicht zu v und kühlt ab, so fällt alsbald ein schön kristallisierende *saures Salz* aus, das in h. W. ll., in k. erheblich schwere zeigte bei der physiologischen Prüfung deutlich die bek Isovaleriansäurederivate, hat aber vor diesen den wichti folge ihrer überaus leichten Wasserlöslichkeit und ihrer kutan und intravenös angewendet werden kann. Bei Er chlorids durch *Chlorameisensäureäthylester* erhält man das *tetramethyldiaminoglycerins*, ein farbloses Öl, Kp_{17}. 129°, Salz ein weifses, in W. mit neutraler Rk. überaus ll. Kris

Bei Verwendung von *Zimtsäurechlorid* erhält man *β-Äthyltetramethyldiaminoglycerins*, $C_2H_5 \cdot C\left(CH_2 \cdot N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$ ein dickes, farbloses Öl, dessen einfach salzsaures Salz 100° F. 177°) ein weifses, kristallinisches, in Wasser äufs wss. Lösungen neutral reagieren. Der Zimtsäureester und

ästhesie hervor, welche mindestens doppelt so lange anhält, wie eine durch das gleiche Quantum Cocaïn hervorgerufene Anästhesie. Die Gewinnung anderer Ester der oben charakterisierten neuen Gruppen kann in ganz analoger Weise erfolgen.

Kl. 12q. Nr. 173730 vom 9/9. 1905. [26/7. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1,4-Dioxynaphtalins.* Dioxynaphtaline lassen sich durch die gewöhnliche Methode, mittels Alkoholen und Mineralsäuren, nicht in die Monoalkyläther überführen, sondern es entstehen zumeist gleich die Dialkyläther; es wurde nun aber gefunden, dafs sich das *1,4-Dioxynaphtalin* überraschend leicht und fast quantitativ nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode, nämlich durch A. und Mineralsäure, in Monoalkyläther überführen läfst, wenn man das Esterifizierungsgemisch nur so lange einwirken läfst, bis das Dioxynaphtalin vollständig oder nahezu vollständig verschwunden ist. *1,4-Dioxynaphtalinmonomethyläther*, aus Lg. oder Bzl. farblose Nadeln, F. 131° (gegen F. 125°, von Russig für denselben auf andere Weise erhaltenen Ä. angegeben). *1,4-Dioxynaphtalinmonoäthyläther*, farblose Nadeln, F. 104—105° (Russig, F. 90°, unrein). *Monoisoamyläther* des 1,4-Dioxynaphtalins, farblose Nadeln, F. 98°.

Kl. 12q. Nr. 173776 vom 21/4. 1905. [23/7. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester.* Den bisher unbekannten *Salicylsäuremonoglykolester*, $C_6H_4(OH)(COO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)$, kann man nun leicht erhalten, wenn man *salicylsaure Salze* auf *Äthylenhalogenhydrine* einwirken läfst. Der Körper stellt in reinem Zustand eine kristallinische, niedrig schmelzende (F. 37°, Kp_{12}. 169—170°) Substanz dar. Eisenchlorid färbt seine alkoh. Lsg. violett. Er soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden; vor den bisherigen Salicylsäureestern weist er den wichtigen Vorteil auf, bereits bei Körpertemperatur in öligen Zustand überzugehen, wodurch er in hervorragender Weise für die unmittelbare Anwendung in der äufserlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen geeignet ist. Ferner ist er vollständig geruchlos, frei von Reizwirkung und zudem beträchtlich wasserlöslich.

Kl. 17g. Nr. 173276 vom 5/2. 1903. [12/7. 1906].

Georges Claude, Paris, *Verfahren zur Verflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen.* Um Gasgemische, wie Luft, durch Verflüssigung dadurch zu zerlegen, dafs sie nach ihrer Kompression, Expansion u. Abkühlung in verdampfendes, verflüssigtes Gas eingeführt werden, wird nun das Gasgemisch dem z. B. in einem mit versetzten, schrägen Gleitflächen versehenen Behälter herabrieselnden verflüssigten Gase, aber getrennt von diesem (z. B. in einer Rohrschlange) derart entgegengeführt, dafs an allen Stellen das Kondensat aus dem Gasgemisch unmittelbar nach seiner B. infolge seines gröfseren D. dem ankommenden Strom des Gasgemisches entgegenfliefst. Hierdurch erhält man einerseits eine an leichter kondensierbaren Gasen (Sauerstoff) sehr reiche Fl., andererseits ein solcher Bestandteile beraubtes, entweichendes Gas (fast reinen Stickstoff). Die sauerstoffreiche Fl. kann in eine über den vorgenannten Behälter angebrachte Rieselkolonne oben aufgegeben werden, während ihr von unten her in dem darunter befindlichen oberen Teil des genannten Behälters aus der herabrieselnden Fl. ausgetriebene sauerstoffreiche Gase entgegenströmen, welche ihren Sauerstoff an sie abgeben und dafür deren Stickstoff aufnehmen. Es findet also bei dieser Anreicherung ein Austausch von Stickstoff gegen

schen Verf. (Pat. 173620) statt.

Kl. 17g. Nr. 173620 vom 27/2. 1902. [J/

C. von Linde, München, *Verfahren und Apparat zu stoff beliebiger Reinheit.* Zur Gewinnung von Sauerstoff man in einer mit Verteilungskörpern versehenen Säule D stoffreichen Fl. einem Strom in der Säule herabrieselnd seitigen Durchdringens, entgegenströmen. Hierbei wird reichen, in der Säule aufsteigenden Dämpfen an die her geben, während Stickstoff aus letzterer von dem nicht ko steigenden Dampfgemisches aufgenommen wird.

Kl. 18a. Nr. 173103 vom 20/3. 1904. [13

Elektrische Zinkwerke, G. m. b. H., Duisburg-Hochf *sinken und Nutzbarmachen von Kiesabbränden für die E schmelzen.* Um die Kiesabbrände zu entsinken und sie schmelzen für die Eisenerzeugung nutzbar zu machen, einem doppeltherdigen Flammenofen zunächst unter Ausnu nächst der Feuerung gelegenen Herdes auf dem zweiten H sie auf den ersten Herd hinübergekrückt und mit einem K stoff) vermischt werden. Ist das Abtreiben des Zinks been ratur bis zum Schmelzen der Abbrände gesteigert, w werden können. Anstatt die entschwefelten Abbrände auf zukrücken, kann man sie auch auf dem zweiten Herd be umstellen, so daſs der zweite Herd die ersten Feuergase b frischen Abbränden beschickte nur die Abgase des zweiten

Kl. 18a. Nr. 173244 vom 1/4. 1903. [13/7

Gustaf Gröndal, Djursholm, Schweden, *Verfahren zeugung von Eisenschwamm durch mittelbare, mittels Verb von Gas und Luft bewirkte Erhitzung eines Gemenges von* Ausführung dieses Verf. wird das Gemisch von pulverisiert in einen Schachtofen aufgegeben, in welchem es sich, ledigl von der Gicht bis zur Austrittsöffnung niederbewegt u. in Ofens der Einw. der durch Verbrennung des aus brennb stehenden Heizmittels erzeugten Hitze ausgesetzt wird. bildeten Eisenschwammes wird entweder das Heizgas od benutzt, indem das Kühlmittel so lange durch passend durchsetzende und daher vom Eisenschwamm bedeckte Ka der Eisenschwamm hinreichend abgekühlt wird, ehe er aus Dabei ist der Ofen so hoch gebaut, daſs die gleichfalls dur geleiteten Verbrennungsprodukte des gasförmigen Brennst ihrer Wärme an das oben aufgegebene Erz-Kohle-Gemisc wärmen. Wenn das Heizgas zur Abkühlung des Eisens so werden die Gaskanäle vorteilhaft unten gegen das Ofeni daſs der Eisenschwamm mit dem Gas in direkte Berührun Teil des Gases aufsaugt, infolgedessen er beim Austritt a oxydierenden Einfluſs der Luft unempfindlich wird. Der des Heizgases wird vorgewärmt, verbrennt mit der in Reduktionszone des Ofens in die Kanäle eingelassenen L Kohle-Gemisch. Die Kanäle zur Verbrennung des Gasgem

Inneren des Ofens führenden Löchern versehen, so daſs die bei der Reduktion der Erze erzeugten Gase durch diese Löcher unmittelbar in die Kanäle, die am oberen Ende des Ofens ausmünden, eintreten können, u. mit den darin befindlichen Gasen entweichen. Wird Luft zur Abkühlung des Eisenschwammes benutzt, so müssen die in der Abkühlungszone belegenen Kanäle rundum geschlossen sein, und im unteren Teile der Reduktionszone wird das brennbare Gas in die Kanäle eingeführt und das Gas- und Luftgemisch entzündet. Die Kanäle oberhalb der Abkühlungszone dagegen müssen auf der unteren Seite Löcher besitzen, um die bei der Reduktion erzeugten Gase aufzunehmen.

Kl. 18a. Nr. 173688 vom 13/1. 1905. [27/7. 1906.]

J. Eduard Goldschmid, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Zusammenballen mulmiger Eisenerze durch eine Gasflamme im Drehofen.* Um die mulmigen Erze dauernd für die Arbeit im Hochofen durch Erhitzen mittels einer Gasflamme im Drehofen zusammenzuballen, werden sie nun in dem unteren Teile des Ofens in einer kurzen, scharf begrenzten Zone durch eine regelbare, mit Gas u. Luft unter erheblichem Druck beschickte, scharf begrenzte Stichflamme einer Hitze von mindestens 1000° ausgesetzt.

Kl. 18b. Nr. 173165 vom 7/3. 1905. [16/7. 1906].

Jean Baptiste Nau, New-York, *Verfahren zum ununterbrochenen Vorfrischen von flüssigem Roheisen durch oxydisches Eisenerz im Schachtofen.* Durch Herabfließenlassen über im Schachtofen befindliche Eisenerze hat man bereits fl. Roheisen vorgefrischt; dies wird nun dahin verbessert, daſs man das fl. Roheisen nicht oben, sondern seitlich im unteren Teile eines Ofens mit der Erzsäule zusammenbringt und hier ein verhältnismäſsig hohes Bad des vorzufrischenden Eisens ansammelt. In diesem wird nun ein groſser Teil des Erzes verzehrt, während das von oben beständig zugeführte k. Erz durch die aufsteigende Wärme der Reaktionsgase erwärmt wird.

Kl. 21b. Nr. 174287 vom 28/5. 1905. [23/7. 1906].

Edouard Heymann, Paris, *Positive Polelektrode für galvanische Elemente mit neutralem Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen, bezw. schwerlöslichen Bleiverbindung als Depolarisator.* Zur Herst. dieser positiven Polelektrode wird den genannten als Depolarisatoren dienenden Bleiverbindungen in inniger Verteilung fein verteiltes *Platin*, insbesondere Platinschwamm oder Kupfer, Silber oder irgend eine andere leitende, dem Blei gegenüber elektronegative Substanz, wie beispielsweise Retortenkohle, Mangansuperoxyd etc., beigemischt und zwar dadurch, daſs ein solcher Zusatz zunächst mit schwammigem Blei innig gemengt, als wirksame M. in geeignete Träger, z. B. Gitter aus Antimonblei, eingebracht und hierauf das Blei durch Eintauchen der so gebildeten Elektrode auſserhalb des Elements in verd. Schwefelsäure oder eine andere geeignete S., z. B. Salzsäure, infolge der B. eines kurzgeschlossenen Element schnell in *Bleisulfat*, *Bleichlorid* übergeführt wird. Ist genügend Bleisulfat etc. erzeugt, so ist die Elektrode zur Benutzung in einem neutralen Elektrolyten unter Entgegenstellung einer negativen Polelektrode, zweckmäſsig aus Zink fertig. Ist das Element durch Reduktion des Bleisulfats etc. zu Blei erschöpft, so kann es durch Eintauchen der positiven Polelektrode in die genannten SS. wieder wie bei Herst. der Elektrode wirksam gemacht werden.

Kl. 21c. Nr. 174637 vom 21/2. 1904. [1/8. 1906].

Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus“, G. m. b. H., Frankfurt a/M.

carbid, Borcarbid oder dgl. Bei der Erzeugung elektrische
den genannten Carbiden ist besonders zu beachten, dafs let
durch Schmelzen oder Umkristallisation nicht verlieren. 2
ungeformten, kristallinischen Carbide nur so stark erhitzt
änderung derselben nicht eintritt, sondern dafs nur eine zu
leitende M. von porösem Gefüge entsteht. Aus derselben
standskörper in beliebiger Form geschnitten und zur Festi
bares Email getaucht u. nochmals einem Brennprozefs zur
unterworfen. Wegen ihrer Schwerschmelzbarkeit (F. über
Widerstände zum Ersatze des Platins verwendet werden,
z. B. das früher als wertloses Nebenprodukt betrachtet
ausgenutzt werden kann.

Kl. 21f. Nr. 174221 vom 14/4. 1905. [11/
Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaf
für elektrische Glühlampen. Die neuen Glühkörper bestel
Osmiums mit den *Metallen der Chromgruppe: Chrom, Molybd*
nen sich vor denjenigen aus reinem Osmium dadurch aus, d
Zustande weniger verbiegen und im k. Zustande weniger
sind als Osmiumfäden. Zu ihrer Herst. wird eine Paste,
fein verteiltes Metall, die übrigen Metalle hingegen als O
stoff und ein organisches Bindemittel enthält, zu Fäden
Trocknen durch den elektrischen Strom im Vakuum er
Oxyde reduziert und Osmiumlegierungen gebildet werden.

Kl. 21g. Nr. 173738 vom 23/2. 1905. [16/
Heinz Bauer, Berlin, *Röntgenröhre für starke Beans*
siver Kühlung der Antikathode wird letztere im Inneren d
ableitenden, starken Metallmassen verbunden, die fächer-
sind, um neben einer Vergröfserung der die Wärme abl
vollständige Entgasung der Metallmassen bei Herst. der Rö
Mit nicht genügend grofsen und entgasten Metallkühlern
aber den Übelstand, dafs sie beim Wärmerwerden der An
und weich werden, meistens so weich, dafs sie umschlage

Kl. 21g. Nr. 174949 vom 11/12. 1904. [21
Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen, *Verfahren z*
genlichtmenge. Zur Best. der Röntgenlichtmenge bei Beha
wird eine photographische Entwicklungsemulsion von vorb
lichkeitsgrad in einer lichtdichten, für Röntgenstrahlen je
Hülle der Belichtung neben der mit den Röntgenstrahle
gesetzt, nach der Bestrahlung während einer ebenfalls v
entwickelt und hierauf mit einer empirischen Farbenskala

Kl. 21g. Nr. 174952 vom 9/12. 1905. [21/
(Zus.-Pat. zu Nr. 174949 vom 11/12. 1904; vgl.
Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen, *Verfahren z*
genlichtmenge. Um mittels des Verf. des Hauptpatents so
Röntgenlichts auf die Oberfläche der Haut, als auch in e
verschiedener Tiefe festzustellen, wird nun auf die die p
lungsemulsion umschliefsende lichtdichte Hülle vor derer

Streifen aus Aluminium oder einem anderen geeigneten Material besteht, von welchem jeder so dick ist, daſs er während der Bestrahlung genau so viel Röntgenlicht absorbiert, wie eine Gewebsschicht von bestimmter Stärke.

Kl. 21g. Nr. 175033 vom 22/10. 1905. [21/8. 1906].

Peter Bergell, Berlin, *Verfahren zur Aufbewahrung von Radiumemanationen. Radiumemanation* ist bekanntlich ein durch fl. Luft kondensierbares, bei etwa —145° sd. Gas. Die isolierte Radiumemanation kann nicht aufbewahrt werden. Es wurde nun beobachtet, daſs Kohlensäure, deren Kp. nur etwa 75° oberhalb des Kp. der Emanation liegt, in fester Form mit Emanation vermischt, diese absorbiert, und daſs beim Wegsieden des Gemisches keine Fraktionierung eintritt, sondern daſs auch die zuletzt verdunstende Kohlensäure noch radioaktiv ist. Zur Aufbewahrung der Radiumemanation vermischt man dieselbe demgemäſs mit *fester Kohlensäure* unter Kühlung mit fl. Luft und schlieſst darauf das Gemenge in Bomben ein.

Kl. 78c. Nr. 172549 vom 12/6. 1904. [21/6. 1906].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der am. Anm. vom 13/6. 1903 anerkannt.)

Arthur Hough, Dover (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Kohlehydrate.* Zur Herst. hochnitrierter, von niederen Nitrierstufen freien Prodd. wird die Nitrierung der Kohlehydrate, z. B. *Stärke,* mittels eines Gemisches von Salpetersäure u. *Schwefelsäureanhydrid* derart bewirkt, daſs während der ganzen Dauer des Nitrierprozesses ein Überschuſs von Schwefelsäureanhydrid (etwa 2%) aufrecht erhalten wird, so daſs das sich bei der Nitrierung abspaltende W. dauernd gebunden wird. Zu dem Ende wird mit der jedesmaligen Einführung einer neuen Partie getrockneter Stärke in das Säuregemisch ein Überschuſs an Schwefelsäureanhydrid enthaltende Schwefelsäure hinzugefügt, so daſs das Säuregemisch beständig 100% HNO_3 und 100% H_2SO_4 mit ca. 2% freiem Schwefelsäureanhydrid enthält.

Kl. 78d. Nr. 170549 vom 8/1. 1903. [10/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 133690 vom 27/11. 1900.)

Gekawerke, Akt.-Ges., Hanau, und **G. Krebs**, Offenbach a/M., *Verfahren zur Herstellung von rauchfreien, nicht explosiven Leuchtsätzen.* Durch den Zusatz von Oxyden und Carbonaten von Alkalien und alkal. Erden zu aus Aluminium, Magnesium, amorphem Phosphor und Nitraten bestehenden Blitslichtpulvern gemäſs dem Verf. des Hauptpat. wird bezweckt, die Rauchentw. zu verhindern u. die giftigen Verbrennungsgase in Form eines feinen Sandes als salpeter- u. phosphorsaure Salze niederzuschlagen. Derselbe Effekt wird nun durch den Ersatz der genannten Stoffe durch Silikate der Alkalien, alkal. Erden oder auch andere Metallsilikate, wie Glaspulver, getrocknetes u. entwässertes Wasserglas, kieselsaure Magnesia, kieselsaures Aluminium, Calcium, Barium, Strontium, Eisen, Mangan etc., erreicht.

Kl. 80b. Nr. 171673 vom 17/8. 1904. [31/5. 1906].

Carl Müller, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung einer Steingutmasse, bestehend aus Magnesia, Kreide, gemahlenen Mineralien, Chlormagnesium etc.* Die aus den vorgenannten Stoffen hergestellten Guſsmassen zeigen den Übelstand, daſs sich nach dem Gieſsen die schweren Bestandteile und die Magnesia zu Boden setzen, während das überschüssige Chlormagnesium als klare Fl. oben und an den Rändern sich absondert. Um dies zu vermeiden, erhält die Guſsmasse nun einen

Fl. entsteht, die eine gebunden bleibende Gufsmasse liche Absonderungen nicht mehr erfolgen.

Kl. 80b. Nr. 173037 vom 16/7. 1905. [
Richard Schulze, Dessau, *Verfahren zur Herstellu Sägespänen, Gips und Leimwasser.* Zur Herst. der neue einer wss. Lsg. von *Aluminiumsulfat* durchtränkte und *späne* beliebiger Holzarten mit *Kalkmilch* versetzt und *Gips* und *Leimwasser* zu einer Paste verarbeitet, aus de trocknenden Leichtsteine geformt werden.

Kl. 80b. Nr. 173120 vom 3/3. 1904. [2
Ernst Bidtel, Gustav Joseph Bidtel und **George** Jersey City (New-Jersey, V. St. A.), *Magnesiasement, Magnesiumsulfat und Bariumchlorid.* Der wie vorstehend zu *sement* enthält das *Magnesiumsulfat* in der gewöhnlichen infolgedessen die Lagerfähigkeit des Zements durch frei Magnesiumsulfats, Aufnahme dieses W. durch das Magne bundene Verminderung der Bindefähigkeit eine sehr be freies Magnesiumsulfat läfst sich wegen seiner starken Stelle des obigen Magnesiumsulfats verwenden. Sehr g hierzu das Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 6H_2O$, welches sieben Moleküle W. enthaltenden Sulfat durch Erwärn wird und weder hygroskopisch ist, noch verwittert. Der wird wie der bekannte erst am Gebrauchsort mit W. ang falls zunächst aus dem Magnesiumsulfat und dem Barium Magnesiumchlorid bildet, welch letzteres mit der Magn Magnesiumoxychlorid bestehenden *Sorelzement* bildet.

Kl. 81e. Nr. 170499 vom 16/5. 1905. [1
Carl Martini u. **Hermann Hüneke**, Hannover, *Ver Auffangen nichtoxydierender Schutzgase zum Fortdrücke anderen, explosible oder selbstentzündliche Gase entwickelnden drücken von Petroleum* u. dergl. Fll. benutzt man jetzt al sondern sauerstofffreie Schutzgase, insbesondere Kohlensä solchen Schutzgases wird nun ein brennbares Gas, z. B. zu seiner vollständigen Verbrennung erforderlichen M gemischt und dann unter Luftabschlufs in einem geschloss seitig als Auffangbehälter für die entstehenden Verbrennu verbrannt; hierdurch wird ein von Kohlenoxyd u. Luft fr Kohlensäuregehalt gewonnen, welches absolut sicher fe hütend wirkt.

Kl. 85a. Nr. 170341 vom 7/1. 1904. [11
Robert Cambier, Auguste Tixier u. **Charles Emil** *zur Sterilisation von Wasser und anderen Flüssigkeiten, w unter Verwendung unlöslicher Erdalkalimanganate.* Zur anderen Flüssigkeiten, welche eine freie S., insbesonder Zustande oder als Bicarbonat enthalten, wird nun die zu falle noch besonders angesäuerte Fl. durch eine Schicht leitet. Das neutrale Bariummanganat, $BaMnO_4$, ein im W.

gewesenes W. durch eine Schicht desselben, so wird es von der in dem W. enthaltenen Kohlensäure u. dem Sauerstoff der Luft gemäfs der Gleichung:

$$2BaMnO_4 + CO_2 + O = Ba(MnO_4)_2 + BaCO_3$$

in Permanganat übergeführt; bei überschüssiger Kohlensäure entsteht neben diesen gemäfs der Gleichung: $BaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ba(HCO_3)_2$ Bariumbicarbonat, so dafs die Gesamtrk. wie folgt verläuft:

$$2BaMnO_4 + 2CO_2 + O + H_2O = Ba(MnO_4)_2 + Ba(HCO_3)_2.$$

Enthält das zu sterilisierende W. keine oder nur geringe Mengen von Sulfaten, so werden Spuren von Barium in Lsg. verbleiben; zur Entfernung oder Vermeidung derselben werden dem W. vor oder nach seinem Durchgang durch das Bariummanganat oder aber diesem selbst geringe Mengen eines Sulfats, z. B. natürlichen Strontiumsulfats zugesetzt. Das Barium wird dann völlig ausgefällt und das aus dem Filter austretende W. zeigt eine rosenrote Färbung, die von Permanganatspuren desjenigen Metalls herrührt, dessen Sulfat zum Ausfällen des Bariums verwendet wurde. Jedenfalls mufs das zu sterilisierende W. sauer sein, da es sonst farblos und nicht steril austritt. Man mufs daher unter Umständen Spuren einer Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure) dem zu sterilisierenden W. zusetzen, bevor es durch das Manganat geht. Das so erhaltene sterile W. von rosenroter Färbung ist für viele medizinische und technische (z. B. gärungstechnische) Zwecke direkt verwendbar; um es als Trinkwasser geeignet zu machen, wird es mit geringen Mengen eines Reduktionsmittels, z. B. Ferrosulfat, Bisulfit etc. behandelt oder durch ein beispielsweise aus Eisenabfällen, Sand etc. bestehendes reduzierendes Bett geleitet.

Kl. 85e. Nr. 171480 vom 26/7. 1904. [13/6. 1906].

Berthold Richard Tralls, Jocksdorf b. Forst (Lausitz), *Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch Behandlung mittels eines durch sie hindurchgetriebenen Luftstromes.* Das Verf. bezweckt, rohe, nicht vorgeklärte städtische Abwässer, insbesondere Spüljauchen dadurch zu reinigen, dafs sie in einem Behälter, welcher in seinem unteren Teile eine auf einer Siebplatte oder dgl. ruhende starke Schicht aus feinkörnigem, möglichst scharfkantigem Sand oder einem ähnlichen feinkörnigen Material enthält, der Wrkg. eines durch die Sandschicht hindurchgepreßten u. diese aufwirbelnden Luftstromes ausgesetzt werden. Neben der Ableitung der in den Abwässern enthaltenen Gasen wird eine weitgehende Zerkleinerug der festen Verunreinigungen bewirkt, infolgedessen der Luftsauerstoff diese festen, fäulnisfähigen Verunreinigungen schneller zersetzen (mineralisieren) kann. Nach Beendigung des Zersetzungsprozesses wird die Luftzuführung abgestellt oder vermindert u. das Abwasser durch die nun nicht mehr aufgewirbelte Sandschicht hindurchfiltriert.

Kl. 89e. Nr. 172763 vom 7/4. 1905. [2/7. 1906].

Kurt von Niessen, Rath b. Düsseldorf, *Verfahren zum Schützen der Kupfer- oder Messingrohre in den Heizkörpern der in der Zuckerindustrie verwendeten stehenden Verdampf- und Anwärmeapparate vor der Zersetzung durch Brüdendämpfe oder darin enthaltene schädliche Gase.* Das wesentlichste Merkmal des Verf. besteht darin, dafs die *Kupfer-* oder *Messingrohre* nur an dem oberen Ende innerhalb der schmalen, den Dämpfen ausgesetzten Zone mit einem widerstandsfähigen Deckmittel belegt werden.

Schlufs der Redaktion: den 20. August 1906.

Die Glashütte

in Lohberg bei Lam (Nieder-Bayern) mit stark. Wasserkra
getriftet werden, da genügend in Umgegend vorhanden,
dingungen zu verkaufen oder zu verpachten. Die Glash
mit 6 Hafen im Betriebe, fabrizierte Spiegelrohglas. I
gelegen, eignet sich auch zum Betriebe einer chemischen
Näheres bei der Gutsverwaltung in Lohberg.

Grofsh. Technische Hochschule zu

Abteil. f. Chemie, einschl. Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn d. Vorles. d. Winte
Aufnahmen v. 9. Okt. an. Programme geg. Einsend. v. 50 Pfg. in

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, N

Ausserordentliche Preisermässi

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerie

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem
reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und
Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1878—81 in 9 starken Bän
soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für 3

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW.

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehe

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 M

Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1
registern. geb. Originaldruck.

Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 190

Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz.

Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naum
3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Exp

Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl.
u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 M.)

Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 18 Bde. m. Reg. 188
— dasselbe geb. in Hfzbdn.

Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902.

Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3.
(Ldpr. 260 M). Hfzbde. Schönes Exemplar.
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—3. 1887—1905. Hfzbde. (335

Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl.
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 M.)

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berli**

tember bis 25. Oktober 1906 statt. Das Programm wird gegen Einsendung von 0,50 Mark (Ausland gegen 0,80 M.) versandt. Der Rektor.

[49]

Bestgelegenes
Fabrikgrundstück
auf Wilhelmsburg mit guten Gebäuden, Dampfkessel, Wasser- und Eisenbahnanschluss, sowie mit Konzession zur lohnenden Herstellung eines chemischen Produkts preiswert zu verkaufen oder zu vermieten. Offerten unter Z. 1332 an **Emil Poeck**, Annoncen-Exped. **Hamburg 11.**

Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises von 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften
von
Eilhard Mitscherlich.
Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.
Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**
Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.
Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von **W. Preyer.**
104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Preussischer Beamten-Verein
in Hannover.
(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.)

Billigste Lebensversicherungs-Gesellschaft für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunalbeamte, Geistliche, Lehrer, Lehrerinnen, Rechtsanwälte, Ärzte, Zahnärzte, Tierärzte, Chemiker, Ingenieure, Architekten, kaufmännische und sonstige Privat-Beamte.

Versicherungsbestand 288 294 968 Mk. Vermögensbestand 98 000 000 Mk.
Überschuss im Geschäftsjahre 1905: 3 063 767 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. **Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre.** Betrieb ohne bezahlte Agenten und deshalb die niedrigsten Verwaltungskosten aller deutschen Gesellschaften. Wer rechnen kann, wird sich davon überzeugen, dass der Verein unter allen Gesellschaften die günstigsten Bedingungen bietet. [118

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch
Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.
Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 11.
S. 941—992.

Chemisches Central-Blat

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Ges

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. D berg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Ber in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. M burg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRA Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. - SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMI Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Bieb VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOH

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang)

Wöchentlich eine Nummer. · Jährlich 2 Bände. Abonnements-P
Jedem Band wird Sach- und Namenregister bei

Inhalt.

Apparate.

Barnard (H. E.) u. Bishop (H. E.), Kondensationsapp. 941.
Kaiser (E.), Trennungsapp. für Lgg. 941.
Riesenfeld (E. H.) u. Wohlers (H. E.), Spektralbrenner 941.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Schoop (M. U.), Ausbalancierte Elektroden 942.
Blackman (Ph.), Atomleitfähigkeit der Ionen 942.
Wood (R. W.), Anomale Polarisation und Farbe des Lichtes von absorbierenden Teilchen 942.
Rutherford (E.), Strahlung v. radioaktiven Körpern 942.
Patterson (T. S.), Theorie der optischen Drehung 943.
Richards (Th. W.) und Jackson (F. G.), Eichung von Thermometern 943.
Doelter (C.), Optische Best. der F.F. 943.
Rohland, Katalytische Wrkg. des W. 944.

Anorgan

Pellini (G.) und zwischen Se und
Berthelot (M.), der Einw. mehre
Richards (TH. W. wandlungstemp.
Duboin (A.), Jod und Ba 946.
Herbette (J.), Mi $BaBr_2$ 946.
Rutherford (E.), chen des Ra 947

Organi

Ponzio (G.), Tetr
Nieuwland (J. A Rk. des C_2H_2 n
Kast (H.), Gefrie Nitroglycerins 94
v. Bartal (A.), Ei
Ponzio (G.), Hypo
Ulpiani (C.) u. I synthesen in d. G

methyl-4,6-diamino-m-xylol 950.
Ponzio (G.), Darst. der prim. Dinitro-KW-stoffe 950.
Praetorius (A.), Verseif. des Benzolsulfosäuremethylesters 951.
Ponzio (G.). Einw. von NaClO auf Dioxime 951.
Paietta (R.), Löslichkeit von Benzoaten; Strontiumbenzoat 951.
Jaeger (F. M.), Mischbarkeit kristallisierter Phasen 951.
Tutin (F.), Umbellulon 952.
Power (F. B.) u. Tutin (F.), Öl der Frucht von Pittosporum undulatum 954.
Hartley (H.) u. Thomas (N. G.), Löslichkeit von Triphenylmethan in organ. Fll. 954.
Thiele (J.) u. Bühner (A.), Kondens. von Inden mit Aldehyden 954.
Thiele (J.) und Rüdiger (M.), Indenoxalester 958.
Thiele (J.) u. Henle (F.), Kondensationsprodd. des Fluorens 960.
Decker (F.), Farbstoff im Safran 962.
Bargellini (G.), Sulfoderivate des Naphtalsäureanhydrids 962. — Kondensationsprodd. der Rhodaninsäure mit Aldehyden 962.
Pickard (R. H.) u. Yates (J.), Spaltung der Tetrahydronaphtoesäuren 962.
Morochowetz (L.), Laktoglobulin 963.

Physiologische Chemie.

Wintgen (M.), Solaningehalt der Kartoffeln 963.
Velardi (G.), Giftigkeit der bittern Mandeln 963.
Schulze (E.) und Castoro (N.), Tyrosingehalt der Keimpflanzen von Lupinus albus 963. — B. v. Homogentisinsäure aus Tyrosin in Keimpflanzen 964.
Lefèvre (J.), Gaswechsel einer grünen Pflanze bei Abwesenheit von CO_2 964.
Calabresi (G. A.), Pentosane in Pflanzen 964.
Bierry und Giaja, Amylase und Maltase des pankreatischen Saftes 964.
Loeb (J.), Hemmung der toxischen Wrkg. hypertonischer Lagg. auf das Seeigelei durch O-Mangel und KCN 964.
Schmidt (G.), Resorption von Methylenblau 965.
Rothe (W.), Wangnick (H.) u. Stutzer (A.), Verdauung der Proteinstoffe 965.
Salecker (P.) u. Stutzer (A.), Verdaulichkeit von Eiweifsstoffen 965.
Hedin (S. G.), Wrkg. von Trypsin 966.
Loewy (A.), Entgiftung der Mineralsäuren 966.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Base (D.), Formaldehyddesinfektion 966.
Holley (Cl. D.), In Nahrungsmitteln gebundenes Natriumsulfit 967.
Baragiola (W. I.), Moselweine 967.
Gawalowski (A.), Argentum carbonicum 967.
Baudran (G.), Tuberkelgift 967.
Ebert und Meincke, Sulfopyrin 968.
Zernik (F.), Sulfopyrin 968. — Migränin Höchst 968.

Agrikulturchemie.

Ulpiani (C.) und Cingolani (M.), Gärung von Guanin 968.
Breazeale (J. F.), Verhältnis des Na zum K im Boden und in Nährsalzlagg. 968.
v. Seelhorst (C.), Einfluß d. Strohdüngung auf die Ernte 969.
Bachmann, Düngung mit Agrikulturphosphat 969.
Klein, Fütterung mit Kokosöl-Emulsion 969.

Mineralogische und geologische Chemie.

Herbette (J.), Isomorphismus 970.
Allen (E. T.), Mineralanalysen 970.
Rowe (J. P.), Barytknollen u. Gipskristalle 970.
Carles (P.), Flufsspatkristalle 971.
Eakle (A. S.) und Sharwood (W. T.), Lumineszierende Zinkblende 971.
Ouvrard (L.), Borostannate der Erdalkalien; Nordenskiöldin 971.
Prior (G. T.), Teallit, ein neues Bleisulfostannat 971.
Zemiattschenski (P.), Silicomagnesiofluorit 972.
Ramsay (W.), Thorianit 972.
Westergård (A. H.), Klinozoisit 972.
Moss (R. J.), Zustand des He in der Pechblende 972.
v. Firks (F.), Erzlagerstätten in Almeria 972.
Dieseldorff (A.), Brasilianische Monazitsandlagerstätten 972.
Weidman (S.), Fayalit 972.
Vogt (J. H. L.), Manganwiesenerz 973.
Rosati (A.), Mkr. Stud. v. Felsen 973.
Judd (J. W.), Gesteine von Funafuti 974.
Washington (H. S.), Syenit d. Plauenschen Grundes 974.
Guild (F. N.), Mexikan. Eruptivgesteine 974.
Negreanu (D.), Leitungswiderstände der natürlichen Mineralwässer 975.
Glangeaud (Ph.), Vulkanische CO_2 975.
Arnold (J. O.) u. Mc William (A.), Widmannstättensche Figuren in Gufsstahl 975.
Quensel (P. D.), Aschen, Bomben u. Laven 975.

Analytische Chemie.

Grosse-Bohle (H.), Reinheitszustand der Gewässer 976.
Schulte (W.), Best. des S in Fe 976.
Stutzer (A.), Wangnick (H.) u. Rothe (W.), Best. des pepsinlösl. N der Futtermittel 977.
Aronstein (L.), Nachweis v. P neben Phosphorsesquisulfür 977.
Fricke (L.), Best. v. P im Eisen u. Stahl 978.

Chemisches Central

1906 Band II. Nr. 11.

Apparate.

H. E. Barnard u. H. E. Bishop, *Ein verbesserter Ko* App. hat den Zweck, die gleichzeitige und bequeme Ausfi bei möglichst geringer Raumbeanspruchung zu gestatten. Reihe von Kühlern, welche so angebracht sind, daſs ihre richtung des App. liegt. Die Kühler sind so hintereinande App. nur einen Wasserzufluſs und -abfluſs hat. Neben de Gestell, welches als Träger für die Destillationsgefäſse dien also seitlich vom zugehörigen Kühler und wird mit diesen gestaltetes Rohr verbunden. Von oben gesehen erscheint bei einzelne Destillationsapparat rechtwinklig gebrochen, u. zwa des Winkels am oberen Kühlerende. Für jedes Destillatio Gaszuführungsrohr ein Bunsenbrenner angebracht. Die empfiehlt sich bei *Wasseranalysen* und *Best. von N und A* Chem. Soc. **28**. 999—1002. 1/8. [8/6.] Indianapolis. Ind. S

Erich Kaiser, *Ein verbesserter Trennungsapparat für* der bauchig erweiterten Mitte eines 17 ccm fassenden, obe geschliffene Glasstöpsel verschlossenen Rohres ist ein dur eingesetzt, daſs dessen senkrecht gestellte Bohrwandung u Rohres einen überall gleich weiten Cylinder darstellen. De unteren Stopfens ist zum Auffangen etwa austretender Fl. Glasbläserei H. KOBE & Co., Berlin NW. 100, Hannoversch (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 475—77. 1/8. Gieſsen.)

E. H. Riesenfeld und **H. E. Wohlers**, *Ein neuer* zuerst von BECKMANN angegebene elektrolytische Zerstäu zur Färbung der Bunsenflamme ausnutzen, wenn man da das Innere des Brenners legt, so, daſs der in demselben Luftstrom die Flüssigkeitsteilchen unmittelbar mit sich führ Vff. ist folgende: Der Brenner besteht aus einem abnehmb Untersatz. Die zu elektrolysierende Lsg. wird in ein Glas in der Mitte eingestülpt ist, derart, daſs man das Gaszufüh durchstecken kann. Nach Aufsetzen des Oberteiles tauchen di Pt-Ir-Draht-Elektroden in die Fl. 8 Volt, 0,2—0,1 Amp erforderlich. Steht Lichtleitung zur Verfügung, so mu 16 kerzige, bei 110 Volt eine 32 kerzige, bei 220 Volt eine 5 lampe vorgelegt werden, die bei spektralanalytischen Un Skalenbeleuchtung benutzt wird. Hierbei wird derart gesch schalten eines Hebels der Spektralbrenner ausgeschaltet wird, aber der Strom durch den Brenner flieſst. Bei Unters. von

Minute zu Minute erforderlich. — Durch Auswechseln des Glasschälchens kann man nacheinander verschiedene Lsgg. untersuchen, ohne daſs der Brenner von der vorher untersuchten Lsg. verunreinigt wäre. Der Gasstrom reiſst nach Ausschalten des Stromes die an der Brennerwandung haftenden Teilchen mit, so daſs schon nach Bruchteilen einer Minute eine spektralanalytische Färbung der Gasflamme nicht mehr wahrgenommen werden konnte. — Der Brenner hat sich auch zur Unters. des Mischungsverhältnisses von Erdalkalien bewährt. Die Substanzmenge, die zu einer noch gerade sichtbaren Flammenfärbung ausreicht, kommt nach noch nicht abgeschlossenen Unterss. der Vff. sehr nahe den von KIRCHOFF u. BUNSEN angegebenen minimalen Mengen. — Die 2 ccm fassende Füllung des Schälchens genügt, um die Flamme 2 Stdn. intensiv zu färben. Nach dieser Zeit ist nachfüllen mit W. erforderlich u. erst nach mehrstündiger Elektrolyse Neufüllung vorzunehmen. — Bei saccharimetrischen Messungen füllt man das Schälchen mit 5%iger NaOH. — Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. **30**. 704—5. 18/7.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. U. Schoop, *Die Verwendung ausbalansierter Elektroden.* Prioritätsreklamationen gegenüber GEE. (Vgl. S. 585.) Vf. hat die Methode schon 1903 verwandt, um die Vorgänge im Bleiakkumulator zu verfolgen. 1904 hat er mit derselben Methode gezeigt, daſs an Ni- und Fe-Elektroden die aktiven Massen während des Stromdurchganges sehr groſsen Volumenveränderungen unterworfen sind. Bei Akkumulatoren aus solchen Elektroden kann dadurch der innige Kontakt zwischen M. und Trägertasche auf die Dauer gefährdet werden. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 113. Aug. [19/7.] Bois-Colombes [Seine].) W. A. ROTH-Greifswald.

Philip Blackman, *Atomleitfähigkeiten der Ionen.* Der Vf. hält es nach seinen früheren Unterss. (Philos. Mag. [6] **11**. 416; C. **1906**. I. 1134) für wahrscheinlich, daſs das molekulare Leitvermögen eines Stoffes in wss. Lsg. sich additiv aus den Atomleitfähigkeiten der Komponenten zusammensetzt. Für SS. scheint dies nicht zuzutreffen, doch kann man diese Regel auch bei ihnen als erfüllt annehmen, wenn man die Atomleitfähigkeit des $H^{\cdot}$-Ions als Funktion der Stärke der S. annimmt. Unter dieser Voraussetzung werden die Atomleitfähigkeiten der bekannten salzbildenden Elemente und Elementgruppen mit Hilfe der LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen berechnet. Die Einzelheiten dieser Rechnung sind im Original einzusehen. (Philos. Mag. [6] **12**. 150—52. August. East London Techn. Coll.) SACKUR.

R. W. Wood, *Anomale Polarisation und Farbe des Lichtes, das von kleinen absorbierenden Teilchen ausgesendet wird.* Bei einer Unters. über die Fluoreszenz von *Jod*dampf beobachtete der Vf., daſs sich kondensierender Joddampf tief dunkelrotes Licht aussendet, das rechtwinklig polarisiert war zu der Richtung, die gewöhnlich bei der Lichtzerstreuung durch kleine Teilchen beobachtet wird. Die Erscheinung läſst sich nur reproduzieren, wenn die Kondensation des Joddampfes an kleinen Rauchteilchen stattfinden kann, offenbar weil sonst zu groſse Kristalle entstehen. Ähnliche Erscheinungen wurden beobachtet mit dünnen Kollodiumhäuten auf Silberoberflächen, ferner beim Schütteln sehr fein gepulverter Anilinfarben, so daſs die feinsten Stäubchen in der Luft schweben bleiben. Eine vollständige Erklärung des Phänomens kann noch nicht gegeben werden. (Philos. Mag. [6] **12**. 147—49. August.) SACKUR.

E. Rutherford, *Verteilung der Intensität der Strahlung von radioaktiven Körpern.*

Strahlungsintensität von radioaktiven Körpern anders ver
Lichtquellen, und dafs für jene nicht das bekannte LAMB
Erklärung hierfür ergibt sich dadurch, dafs bei gewöhnlich
der Sonne, nicht nur die Oberflächen Licht aussenden, s
merklicher Tiefe unter der Oberfläche, während bei den
quellen wegen der leichten Absorbierbarkeit der α-Stra
strahlen. Die Einzelheiten der Verss. und der Beweisf
haben lediglich physikalisches Interesse und sind im Origi
Mag. [6] **12**. 152—58. August. [5/6.] Mc GILL-Univ. Montr

T. S. Patterson, *Bemerkungen über Herrn Chr. Wi
Theorie der optischen Drehung*". Vf. war nie der ihm von
Ch. **55**. 257; C. **1906**. I. 1643) fälschlich zugeschriebenen
des Molekularvolumens notwendigerweise mit einer Zu
bunden sein mufs, er hat vielmehr (J. Chem. Soc. L
tont, dafs man erwarten könne, Volumenverkleinerung w
Drehung verursachen. Der Sinn dieser Änderung wird
Asymmetrie des Moleküls hierbei erhöht oder verring
speziellen Fall von *Äthyltartrat* hatte Vf. gefunden,
minderung eine Zunahme der Drehung entspricht. A
ziehung stets nur als eine erste Annäherung betrachtet u
gehoben, dafs die Volumenveränderung beim Lösen eine
ist. Es ist auch unrichtig, wenn WINTHER angibt, dafs V
Proportionalität zwischen Drehungs- und Volumenveränd
genommen hat; vielmehr wurde diese Proportionalität n
Fall von *Menthol* gefundene Tatsache erwähnt. (Z. f. physi

Theodor W. Richards und **Frederick G. Jackson**,
Eichung von Thermometern unter 0°. Vff. bestimmen di
von Lsgg. von *Salzsäure* aufserordentlich sorgfältig mi
Normalthermometer. Die Temperaturkonzentrationsku
aus folgender Tabelle konstruieren, in der c die Normali
t^0 die Depressionen des E. sind:

t^0	0,500	1,000	1,500	2,000	2,500	3
c	0,139	0,277	0,409	0,538	0,663	0

Da eine Lsg. von HCl von bestimmter Konzentration st
Temperatur gefriert, so kann man auf Grund dieser Tabelle
meter einfach durch Best. seines Standes in den erstarrend
Benutzung des Normalthermometers mit demselben vergl
Thermometer bei einer bestimmten Temperatur unter 0°
dasselbe einfach in eine Mischung von Eis und W. und
betreffende Temperatur erreicht ist. Eine analytische B
dieser Lsg. an HCl ergibt durch Vergleich mit der obigen
entsprechenden Kurve die wahre Temperatur, die dieser
Angabe des zu eichenden Thermometers, entspricht. Die M
und praktisch befriedigende Resultate. Die Tabelle ist nu
physik. Ch. **56**. 362—65. 31/7. HARVARD-Univ. Chem. Lab.

C. Doelter, *Bestimmung der Schmelzpunkte vermittelst de
verwirft für Silikate mit geringer Schmelz- und Erstarru

ein Kristallisationsmikroskop mit leicht einschaltbarem, elektrischem Ofen u. wählt neuerdings einen solchen von 10,5 cm Höhe, in dessen Mitte die Quarzglasschale für die Substanz und das Thermoelement (ohne Schutzrohr) ruhen. Zwischen dem Beginn der Schmelzung und der völligen Umwandlung in die amorphe, glasige Phase liegt oft ein Temperaturunterschied bis 100°. Wichtig ist es, den Schmelzvorgang zu photographieren, zur Verkürzung der Expositionszeit wird jetzt auf EDERs Rat bis 1200° ein Rot-, bis 1300° ein Orange- und von da ab ein Gelbfilter verwendet. Für die Feldspäte wurden die FF. wesentlich tiefer gefunden als von ALLAN u. DAY (Carnegie Institution **1905**. 95 SS.; C. **1905**. II. 1687). Es war beim:

	Beginn der Schmelzung	vollkommen amorphe Phase
Albit, $NaAlSi_3O_8$	1130°	1215°
Oligoklas, $2NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8$.	1116°	1240°
Labradorit, $3NaAlSi_3O_8 \cdot 4CaAl_2Si_2O_8$	1185°	1275°
Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$	1255°	1340°

Im speziellen zeigt sich beim Andesin-Labradorit von S. RAFAEL bei 1180° keine Veränderung, bei 1190° lokal unbedeutende Rundung der Ecken, bei 1210° Abrundung der Kanten, bei 1220° lokal Tropfenbildung, bei 1230° starke Tropfenbildung, bei 1240° fast alles fl., ein kleiner Teil dünnflüssig abfließend, bei 1255° alles fl., kein Kriställchen mehr, bei 1260° zunehmende, bei 1265° noch weitere Verbreitung der dünnflüssigen Teile beim Vorhandensein vieler zäher Tropfen und bei 1275° stellenweise abnehmende Zähigkeit. Als Anfangspunkt der Kristallisation (Mikrolithenbildung) wurden 1210° ermittelt. Daß ALLAN-DAY die FF. höher fanden, könnte zum Teil wenigstens daran liegen, daß sie mit künstlichen Feldspäten arbeiteten, Vf. aber mit natürlichen, doch bestimmte letzterer bei künstlichem Anorthit F. zu 1345—1350°, konstatierte also in diesem Falle wenigstens gute Übereinstimmung mit dem natürlichen Material. Auch war Labradorit oft geschmolzen, wenn reines Nickel noch nicht schmolz. (Ztschr. f. Elektroch. **12**. 617—21. 17/8. Graz.) ETZOLD.

Rohland, *Über die katalytische Wirkung des Wassers.* Nach dem Vf. sind bis jetzt nur solche Rkk. bekannt geworden, in denen W. als positiver Katalysator erscheint, aber keine Rkk., bei denen es die Geschwindigkeit hemmt. Diesen Einfluß zeigt es sowohl in flüssigem als auch in gasförmigem Zustande, wie Vf. an mehreren Beispielen nachweist. So wird beispielsweise bei dem technisch wichtigen Vorgang $Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$ die Rk.-Geschwindigkeit von unmeßbar kleinem Wert durch Anwesenheit von 1% W. auf einen beträchtlichen Wert gesteigert. Analog ist der Einfluß bei der Rk. $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$. Bekannt ist auch die katalytische Rolle bei der Oxydation des Fe und Cu durch Luftsauerstoff. Umwandlungen, die unter dem Einfluß des Lichtes erfolgen, wie die Färbungen des Cuprochlorids und -bromids, werden durch W. ebenfalls bis zu einem gewissen Grade beschleunigt. Zur Erhöhung des Plastizitätsgrades von T-Ionen, zur Erzeugung des Schwitzens der Häute wird die Wrkg. des W. technisch verwendet. Ausschließlich als Gas beteiligt sich das W. bei explosiven Gasgemischen als Katalysator. In diesen Rkk. ist der Wasserdampf Sauerstoffüberträger, und Vf. hält diese Wrkg. als eine der reinsten Arten der katalytischen in Übereinstimmung mit NOYES und SAMMET.

Das W. wirkt im wesentlichen wie eine Temperatursteigerung und wie bei dieser Verzögerungen eintreten können, ist das gleiche von BOUDOUARD unter 1000° bei der Rk. $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ beobachtet worden.

H· u. OH' katalytisch wirksam. Während aber die Rk. zentration der letzteren proportional ist, tritt die Kontak kularform schon bei vorhandenen Spuren desselben ein. 310. 22/8.)

Anorganische Chemie.

Giovanni Pellini u. **Giovanni Vio**, *Beitrag zum S zwischen Selen und Tellur.* (Vgl. S. 427 u. 659.) Die zwischen Se und Te ist durchaus noch nicht vollständig schluſs an die Unterss. von RINGER (Z. f. anorg. Ch. 3 über Mischkristalle von Schwefel und Se den Gang der u. Te verfolgt. Das dazu verwandte Te wurde in der W liches Te in basisches Nitrat übergeführt, das Te darau gut gewaschene, getrocknete Nd. im H-Strom geschm. u. destilliert wurde. Se wurde aus Selensäure nach THOMSE 2. 596) durch Behandlung mit HCl u. Fällung mit SO_2 g wieder in HNO_3 gel., die Lsg. mit HCl aufgenommen, e gefällt, im H-Strom geschm. u. dreimal im Vakuum destilli und graphisch wiedergegebenen Verss. ergibt sich, daſs von Se und Te innerhalb der EE. der beiden Komponente des Te 450° — liegen. Die Analysen der tieferen u. höhe erstarrten Mischungen zeigen, daſs die ersteren reicher an schm. Bestandteil sind, während die oberen Teile reicher Bestandteil, dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur ernie erstarren die geschm. Mischungen von Se und Te unter Reihe von Mischkristallen gleicher Art. Auf Grund der E Se u. Te als isomorph anzusehen, und ihre Mischkristalle beiden Elemente selbst, dem hexagonal-rhomboedrischen T dei Lincei Roma [5] 15. II. 46—53. 1/7. Padua. All

M. Berthelot, *Über die chemischen Gleichgewichte, die Einwirkung mehrerer Basen auf Phosphorsäure gefunden h* er, sondern QUARTAROLI (Gaz. chim. ital. 35. II. 290; C. rechnet hat. Vf. weist darauf hin, daſs jedes Auswaschen sie in ihrer Zus. dem Tricalciumphosphat nähert. QUARTA Befunde des Verfassers bestätigt. (Ann. Chim. Phys. W

Theodor W. Richards und **Roger C. Wells**, *Die des Natriumbromids. Ein neuer definierter Punkt für die* punkt zur Eichung von Thermometern war früher der Na_2SO_4 genau bestimmt worden (Z. f. physik. Ch. 26. 69 Fixpunkt eignet sich der Umwandlungspunkt von *Natri* des Dihydrats in das wasserfreie Salz und die Dieser Punkt entspricht der Koexistenz von Hydrat, was und ist definiert durch den Atmosphärendruck, vermehrt ur der Fl. Die Umwandlungswärme läſst sich aus den T wärmen annähernd zu 19,2 Kilojoule berechnen. Der Ein reinigungen, besonders von NaCl auf die Umwandlungsten

Darst. von reinstem NaBr verwendet.

Durch oftmaliges Umkristallisieren des käuflichen NaBr gelangt man nicht zu reinem NaBr, wohl aber durch Darst. aus sorgfältig gereinigtem Natriumbicarbonat und reinstem HBr. Brom wurde durch wiederholtes Lösen in $CaBr_2$ und Fällen mit W. von Cl befreit und mehrmals umdestilliert. Bromdampf und Wasserstoff wurden durch ein erhitztes Glasrohr geleitet und die so dargestellte S. durch Natriumdicarbonat von grofser Reinheit neutralisiert. Proben des so erhaltenen Präparats wurden mit der Genauigkeit von Atomgewichtsbestst. analysiert und erwiesen sich als vollständig rein. Die Analysen liefern für das At.-Gew. des Natriums 23,008, wenn für Ag 107,930, Br 79,955 angenommen wird. Die Übereinstimmung mit früheren Atomgewichtsbestst. ist sehr gut, doch ist diese Atomgewichtsbest. keine definitive, da der Wert für Br unsicher ist.

In einem im Original eingehend beschriebenen App. wird die Umwandlungstemperatur in mehreren Verss. mit 3 geeichten Thermometern in ausgezeichneter Übereinstimmung zu 50,674° der internationalen H-Skala bestimmt. Nur das reinste Material zeigt völlig konstanten F., daher ist die Konstanz des F. ein Zeichen der Reinheit des Salzes. Bis auf 0,01° läfst sich der Punkt ohne sehr grofse Genauigkeit leicht reproduzieren und ist daher zur Eichung von Thermometern verwendbar. (Z. f. physik. Ch. **56**. 348—61. 31/7. HARVARD-Univ. Chem. Lab.) BRILL.

A. Dubois, *Über die Jodquecksilberverbindungen des Natriums und Bariums.* Das schon von BOULLAY beobachtete Salz $2NaJ, HgJ_2$ (Ann. Chim. Phys. **34**. 350) wurde neuerdings vom Vf. dargestellt, indem er die früher erhaltene schwere Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 385; C. **1905**. II. 882) mehrere Wochen hindurch dem langsamen Verdunsten aussetzte. Sehr wahrscheinlich sind die leicht zerfliefslichen Kristalle, welche die Zus. $2NaJ \cdot HgJ_2 \cdot 4H_2O$ u. die D. 3 haben, dem Aussehen nach verschieden von den durch BOULLAY beobachteten Nadeln, was zweifellos der relativ hohen umgebenden Temperatur zuzuschreiben ist, bei welcher Vf. dieses Salz erhalten hat. Bekanntlich hängt nach DITTE die Beschaffenheit eines Prod. ebensowohl von der Temperatur ab, wie von dem Mengenverhältnis der einwirkenden Körper.

Neue Jodquecksilberverbindung des Bariums. Dieses neue Salz wurde von dem Vf. dadurch erhalten, dafs er eine Lsg. von 12,45 Ba, 22,53 Hg, 51,68 J und 13,34 H_2O der Verdampfung in trockener Luft während der Sommerhitze aussetzte. Es sonderten sich von der Mutterlauge grofse, flache Kristalle ab, die an den Kanten eine Dicke von nahezu 2 cm erreichten. D. beinahe 4. Der Analyse zufolge kommt ihnen die Formel $BaJ_2, HgJ_2, 5H_2O$ zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 313—14. [6/8.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Herbette, *Mischkristalle des Bariumchlorürs und -bromürs.* Aus der wss. Lsg. der Salze entstehen drei Arten von Mischkristallen, nämlich solche von der Gestalt des Bromürs (monoklin, rhomboederähnlich), solche von der Gestalt des Chlorürs (monoklin, pseudorhombisch) u. eine intermediäre Art, deren Gestalt etwas nach dem Gehalt an Br oder Cl variiert. Bei einem Gehalt von etwa 50% Bromür besitzen diese gleichfalls monoklinen Kristalle $1{,}7104 : 1 : 1{,}6240$, $\beta = 89°50'30''$. {001} ist Zwillings- und Spaltungsrichtung. Alle drei Modifikationen besitzen die Formel $Ba(Cl_nBr_p), 2H_2O$, der Chlortypus scheint allmählich in den intermediären überzugehen, zwischen diesem und dem Bromtypus aber scheint eine Lücke zu existieren. Impft man eine Lsg., die den intermediären Typus zu liefern vermag, mit dem Chlorür, so legt sich auf die Symmetrieebene des Impfkristalles die Zwillingsebene (001) des intermediären Typus und auf die Zwillingsebene (100) des

des sciences **143**. 243—45. [23/7.*].)

E. Rutherford, *Verzögerung der α-Teilchen des Rad Materie.* (cf. Philos. Mag. [6] **11**. 553; C. **1906**. I. 1527.) schwindigkeit eines α-Teilchens an jedem Punkte sei stimmt werden. Zu diesem Zweck wurde der α-Strah durch auf eine in variabler Entfernung angebrachte phot und durch einen Elektromagneten abwechselnd nach zw gelenkt. Die Entfernung der auf diese Weise erhalten ist dann der Geschwindigkeit, die das α-Teilchen bei besitzt, umgekehrt proportional. Al-Folie, die in den wird, vermindert die Geschwindigkeit, und zwar wur Blätter, von denen jedes etwa 0,5 cm Luft äquivalent v geschwindigkeit herabgesetzt. Die entsprechende Kurv Geschwindigkeit = Ordinate) verläuft kontinuierlich, s Abszissenachse. Trägt man die Quadrate der Geschwin der α-Teilchen, als Ordinate auf, so erhält man eine g 17 Al-Blättern die X-Achse schneiden würde. Ist die I neten bekannt, so kann der Wert $\frac{m \cdot v}{e}$ berechnet werd während früher vom Vf. $3{,}98 \cdot 10^6$ angegeben worden wurden für *Radium*, *Radium A* u. *Radium F* ausgeführt Anfangsgeschwindigkeiten ihrer α-Strahlen die Werte 7(schwindigkeit der α-Strahlen des Ra C in guter Übereins welche diese Geschwindigkeiten aus dem maximalen Wir und KLEEMAN) zu berechnen gestattet. Auch für α-S für β-Strahlen eine schwache Zerstreuung und Ablenk durch Luft statt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Philos. [14/6.] Mc GILL Univ. Montreal.)

Organische Chemie.

G. Ponzio, *Über die Eigenschaften des Tetrabromkoh* **36**. II. 148—50. — C. **1906**. I. 1691.)

J. A. Nieuwland und **J. A. Maguire**, *Reaktionen Quecksilber- und Silbersalzlösungen.* Als diese Unterss. waren, berichtete HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** über die Einw.-Prodd. des *Acetylens* auf Merkurinitrit, welche nach demselben Verf., das auch die Vff. anwend Die Vff. haben nun noch einige weitere Körper dargestel reinen Acetylens auf saure Lsgg. von Hg- und Ag-Salze wurde, dafs die freie S. die S. des Salzes ist. Die in s Acetylenderivate sind nicht explosiv, wenn nicht der Säu zukommt. Beim Erhitzen geben sie Aldehyd ab, einige b kaustisches Alkali werden sie in 2 Körper zerlegt: ein u Tetrajodacetylen und ist etwas explosiv; ein l., der durc gibt mit Jod Jodoform. Hieraus und aus der Tatsache, Vinylderivaten (POLECK, THÜMMEL, Ber. Dtsch. chem. 1020), nicht aber aus Acetaldehyd darstellbar sind, leit

Merkurichromat und Acetylen in Ggw. freier Chromsäure als gelber Nd.; die Verb. ist wenig beständig, zerfällt beim Aufbewahren unter Abgabe von Aldehyd u. ist in SS. nur in Ggw. von nassierendem Cl vollständig löslich. — Bei der Einw. des Acetylens auf bor- und kieselfluorwasserstoffsaures Hg wurden bor- u. siliciumfreie Ndd. erhalten, deren Zuss. nicht ermittelt werden konnten. — C_2H_2 u. Chlorat u. Perchlorat geben äufserst explosive Ndd., deren Analysen keine brauchbaren Zahlen ergaben. — *Verbindung* $\begin{matrix} CHgNO_3 \\ | \\ CHgNO_3 \end{matrix}$ entsteht aus C_2H_2 und Merkurinitrit. — C_2H_2 u. *Quecksilberacetamid* geben einen weifsen Niederschlag. — C_2H_2 und Quecksilberbromat geben einen weifsen Niederschlag. — $Hg(CN)_2$ und reines C_2H_2 in Ggw. von HCN geben keine Fällung, nach Zusatz von NH_3 entsteht aber ein gelber, explosiver Nd., der nicht analysiert werden konnte. — Unter den Ag-Verbb., welche sonst alle sehr explosiv sind, nimmt ein Phosphat durch seine Beständigkeit eine Sonderstellung ein. Es wird als cremefarbiger Nd. beim Einleiten von C_2H_2 in eine stark phosphorsaure Lsg. von Silberphosphat erhalten und soll die Zus. $3(C_2H_2), 2H_3PO_4 \cdot Ag_3PO_4, H_2O$ haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1025—31. 1/8. [9/5.] Notre Dame. Ind. Univ.) FRANZ.

H. Kast, *Über den Gefrier- und Schmelzpunkt des Nitroglycerins.* Vf. wiederholt die Verss. von NAUCKHOFF (Z. f. angew. Ch. **18**. 11. 53; C. **1905**. I. 506) in derselben Anordnung und findet, dafs Nitroglycerin in 2 verschiedenen Modifikationen existiert: einer labilen vom F. 2,8—2,9°, E. 2,0—2,2°, und einer stabilen vom F. 13,1—13,2°, E. 12,5°. Die labile Form unterscheidet sich von der stabilen durch ihr glasigeres Aussehen. — In kleinen Mengen ist Nitroglycerin nur äufserst schwer zum Erstarren zu bringen; im CO_2-Ä.-Gemisch nimmt es einen amorphen, festen Zustand an, wird aber beim Erwärmen auf Temperaturen unterhalb des eigentlichen E. wieder dünnfl. In gröfseren Mengen erstarrt es leichter; ferner gefriert einmal erstarrt gewesenes Nitroglycerin leichter als nicht erstarrt gewesenes. — Gurdynamit gefriert in kleinen Mengen leichter als Nitroglycerin, doch unterscheiden sich die einzelnen Dynamitsorten in dieser Beziehung beträchtlich. — Die Gefrierpunktserniedrigung des Nitroglycerins durch *Dinitrochlorhydrin* stimmt genügend mit dem RAOULTschen Gesetz überein. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 225—28. 1/8. Berlin.) BLOCH.

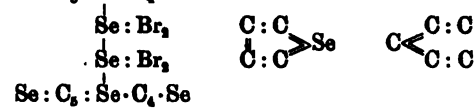
A. von Bartal, *Über die Einwirkung von Selen auf Tetrabromkohlenstoff.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3067; C. **1905**. II. 1228.) 1 Mol. Kohlenstofftetrabromid und 2 Mol. amorphes, rotes Se wurden verrieben und in einem Fraktionierkolben erhitzt. Bei 160—190° ging eine kleine Menge einer rotgelben Fl. über, bei 190° Anteile, die im Rohre zu einer roten M. erstarrten, zurück blieb ein schwarzgraues, amorphes Pulver. Dieses wurde zunächst mit Phenol ausgekocht. Der bleibende Rückstand bestand nach einer Behandlung mit A., CS_2 und Ä. aus einem schwarzgrauen Pulver von $C_9Se_4Br_2$, das sich bei höherer Temperatur zers., und das h., kons. H_2SO_4 mit braunroter Farbe löst. Bei der Behandlung mit Na-Lauge wurde ein schwarzes, amorphes Pulver isoliert, das nach der Analyse C_4Se und in allen Lösungsmitteln aufser kons. H_2SO_4 unl. ist. Das *Tetracarbomonoselenid* ist nicht schmelzbar und verglimmt beim Erhitzen schliefslich völlig. — Aus der Na-Lauge fiel auf Zusatz von HCl ein flockiger Nd. von Pentacarbodiselenid, C_5Se_2. Dieses ist ein dunkelviolettbraunes Pulver, nicht sublimierbar, nicht schmelzbar, in heifser H_2SO_4 mit rotbrauner, beim Erhitzen verschwindender Farbe l. Das aus dem festen

und W. zum Sieden erhitzt. Die Fl. wird dabei heller un
Nd. in Flocken ab. Dieser entspricht nach der Reinigun
dem Trocknen bei 130—150° der Zus. $C_{10}Se_5Br$. Er ist gra
H_2SO_4 unter Braunfärbung l. Bei der Behandlung mit N
größten Teil aus Se bestehender Rückstand, das Filtrat h
amorphe Substanz von Pentacarbodiselenid. — Die bei d
$C_{10}Se_5Br$ erhaltene rote CS_2-Lsg. wurde abdestilliert, einge
kleine Menge blättchenförmiger Kristalle $C_5Se_2Br + 3H_2O$
Glanz mit F. 120° erhalten.

2. Die aus dem Gesamtrückstand erhaltene CS_2-Lsg. l
auf dem Filter eine rotbraune, glänzende M. und eine s
Fl. als Filtrat. Dieses gab bei Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$
rotbraune M. zerfiel bei der Behandlung mit Ä. in ein gell
nach anhaltendem Kochen mit Chlf. violettbraun wurde u
Se bestand. Die rotgelbe Chlf.-Lsg. hinterließ neben an
kristallinisches, in CS_2 ziemlich ll. Pulver mit F. 210—212

3. Aus dem zuerst überdestillierten Anteil (2—3 ccm v
Vf. eine Verb. in braunroten, quadratischen Kristallblättche
der Zus. $C_3Se_4Br_2$ entsprechen, in CS_2 swl., in H_2SO_4 ll. si

Theoretisches. Von den 7 ermittelten Verbb. sind
sulfiden analog (C_4S u. C_5S_2). Für $C_9Se_4Br_2$, C_4Se, C_5Se_2 u.
Konstitutionsformeln wegen ihres Verhaltens gegen Na-La



Wenn Br vorhanden ist, so ist es auch in den übrig
Se gebunden, aufzufassen. (Chem.-Ztg. **30**. 810—12. 22/8.

G. Ponzio, *Über das angebliche Hypochlorit des Ace*
36. II. 98—101. — C. **1906**. I. 1692.)

C. Ulpiani u. G. A. Rodano, *Elektrosynthesen in der (*
(Gaz. chim. ital. **36**. II. 79—86. — C. **1906**. I. 449.)

Oswin W. Willcox, *Reaktionen zwischen Säurechlo*
xanthogenat. (Vorläufige Mitteilung.) *Kaliumäthylxanth*
geben beim Kochen mehrere Prodd., welche noch nicht ide
Wird das K-Salz in Ä. suspendiert, dann bewirkt Acet
mischten Anhydrids, $C_2H_5OC(S)—S—C(CH_3)=O$, als eines
das beim Erhitzen in Äthylacetat, CS_2 und andere Kö
Lösungsmittel nur in kleiner Menge vorhanden, u. die Ten
so führt die Rk. zur B. des *Äthylxanthogensäureanhydrids*
Chlorkohlensäureesters, reagiert lebhaft mit dem K-Salz unte
des Anhydrids u. anderer Nebenprodd. — Zu *Thiophosge*
Lsg. des K-Salzes in solcher Menge gegeben, daß die Rk.
laufen kann: $2C_2H_5OCSSK + CSCl_2 = 2KCl + (C_2H_5O$
stehen wird das Thiophosgen langsam wachsartig. Nac
hinterbleibt beim Auskochen mit A. eine weiße, kristal

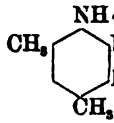
ihrer Analyse nach der *Diäthylester der Pentathiotrikohlensäure*, $C_2H_5OC(S)$—S—CS—S—$C(S)OC_2H_5$, ist; mkr. Kristalle aus Bzn.; F. 160° unter Zers.; der Körper ist gegen verd. SS. und Alkalien beständig, kons. H_2SO_4 wirkt zers. unter Abscheidung von S. Der Körper entsteht sofort, wenn man die beiden Reagenien, in Aceton gelöst, zusammengibt; im Aceton bleibt ein gelbbraunes Öl unbekannter Zus. — Die Einw. von *Phosgen* führt u. a. zur B. von Äthylxanthogensäureanhydrid. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1031—34. 1/8. Fort Hancock. N.-J. Sandy Hook Proving Ground.) FRANZ

Gilbert Thomas Morgan und **Arthur Clayton**, *Einfluß von Substitution auf die Bildung von Diazoamino- und Aminoazoverbindungen.* V. Teil. *s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **87**. 935. 944; C. **1905**. II. 465.) Das genannte Ausgangsprod. wurde auf folgendem Wege gewonnen:

$$C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2 \longrightarrow C_6H_2(CH_3)_2(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2 \longrightarrow$$
$$C_6H_2(CH_3)_2(NCH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_2(CH_3)_2(NHCH_3)_2.$$

Es liefert ein Dinitrosamin und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid die entsprechende Aminoazoverb. Dies zeigt, daß die symmetrische Dimethylierung des 4,6-Diamino-mxylols die B. eines o-Azoderivats nicht hindert.

s-Dibenzolsulfonyl-4,6-diamino-m-xylol, $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. Aus 4,6-Diamino-m-xylol nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Rk. Prismatische Nadeln aus verd. A. oder Aceton. F. 176°; ll. in Alkali. — *s-Dibenzolsulfonyldimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NCH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. Aus voriger Verb. in alkoh. Lsg. beim Kochen mit 2,5 Mol. NaOH und 3 Mol. CH_3J. Farblose Kristalle aus A. F. 196—197°; unl. in Alkali. — *s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NHCH_3)_2$. Aus voriger Verb. beim Erhitzen mit 15 Tln. starker HCl im Rohr auf 160°. Farblose Platten aus PAe. F. 100 bis 101°. Rechteckige Prismen aus Ä. — *s-Dimethyl-4,6-dinitrosamino-m-xylol*, $C_{10}H_{14}O_2N_4 = C_6H_2(CH_3)_2(NCH_3\cdot NO)_2$. Vorstehende Base wird in verd. HCl gelöst und mit 2,5 Mol. Natriumnitritlsg. versetzt. Hellgelbe, rechteckige Platten aus A. oder PAe. F. 76—77°. — *p-Nitrobenzol-5-azodimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{16}H_{19}O_2N_5$, von nebenstehender Konstitution. Aus s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol mit diazotiertem p-Nitranilin. Dunkelrote Nadeln oder hellrotes Pulver aus Bzl. F. 218°. Das Rohprod. enthält anscheinend ca. 25% der primär entstehenden Diazoaminoverb.



Bei der Einw. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf 5-Brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol (vergl. J. Chem. Soc. London **87**. 946; C. **1905**. II. 468) entsteht ebenfalls ein Gemisch von Aminoazo- und Diazoaminoverb. Erstere: *p-Nitrobenzolazo-5-brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol*, $C_{15}H_{16}O_2N_6Br = NO_2\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6HBr(CH_3)[N(CH_3)_2]\cdot NH_2$, konnte durch Extraktion mit Bzl. rein erhalten werden. Rotbraune Blätter. F. 162° unter Zers. Die Diazoaminoverb. ließ sich nicht umkristallisieren. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 174. 29/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1054—58. Juli. London. Royal College of Science.) POSNER

Giacomo Ponzio, *Über eine neue Darstellungsweise der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe.* (Vgl. S. 328.) Aromatische, selbst komplizierte primäre Dinitro-KW-stoffe, $RCHN_2O_4$, erhält man nach Vf. durch Einw. von N_2O_4 in äth. Lsg. auf Aldoxime, RCH : NOH. In dieser Weise wurden bisher gewonnen: *Phenyldinitromethan*, $C_6H_5CHN_2O_4$, *p-Tolyldinitromethan*, $CH_3C_6H_4CHN_2O_4$, *Anisyldinitromethan*, $CH_3OC_6H_4CHN_2O_4$, und *Piperonyldinitromethan*, $CH_2O_2C_6H_3CHN_2O_4$. Peroxyde der entsprechenden Dioxime entstehen dabei nur in geringen Mengen (?)

haupt nicht (Piperonaldoxim); bei Einw. von 2 Mol. N ersteren Fällen ausschließlich Dinitro-KW-stoffe. Diesel nach (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **33**. I. 412; C. **1903**. I säuren, $RC(ONO_2):NOH$, anzusehen. Die Bildung de $C_6H_5C(ONO_2):NOH$, aus Benzaldoxim ist wohl so zu e direkt den an C gebundenen H des Aldoxims C_6H_5CH oder aber zunächst in Hydroxamsäure, $C_6H_5C(OH):N$ Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 42—45. 1/7.

Artur Praetorius, *Kinetik der Verseifung des* (II. Mitteilung.) In Fortsetzung seiner ersten Arbeit stand (Monatshefte f. Chemie **26**. 1; C. **1905**. I. 517) be Verseifung des *Benzolsulfosäuremethylesters* in Ggw. von eingehen, wie Cl, Br, J, und findet, daſs sich die vo aufgestellten Gleichungen (Z. f. physik. Ch. **41**. 52; des Umfanges der Unterss. als völlig zureichend erwe in Betracht: $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3 +$ Halogen $= C_6H_5 \cdot SO_3'$ hefte f. Chemie **27**. 465—85. 21/7. [26/4.*] Wien. I.

G. Ponzio, *Einwirkung von Natriumhypochlorit au* ital. **36**. II. 101—6. — C. **1906**. I. 1700; II. 232.)

Raffaello Paietta, *Über die Löslichkeit einiger B das Strontiumbenzoat.* Die Angaben über die Benzoate Hinsicht der Ergänzung. Das bisher unbekannte *Stro* durch Sättigung von Benzoesäure mit $SrCO_3$ erhalten, Prismen bestehend, kristallisiert mit 1 Mol. W., das es 130—140° im trocknen Luftstrom verliert. Die wss. Lö der Lsg. enthielten bei 15,7° 5,31, bei 24,7° 5,4, bei 31, des wasserfreien Salzes. — Die zu den Verss. dienende holt fraktioniert kristallisiert, wurde aber doch nicht *Chlorbenzoesäuren* erhalten. Die untersuchten *Benzoat* oder aber aus den Alkalibenzoaten durch Umsetzung stellt. K-Benzoat, $KC_7H_5O_2, 3H_2O$. 100 g der wss. Lsg. bei 25° 42,4, bei 33,3° 44 und bei 50° 46,6 g des was Pb-Salz, $Pb(C_7H_5O_2)_2, H_2O$. 100 g der Lsg. enthielten b u. bei 49,5° 0,310 g des wasserfreien Salzes. Zn-Salz, Z Na-Benzoat durch $ZnSO_4$, aber nicht direkt aus Benzo lich. 100 g der wss. Lsg. enthalten bei 15,9° 2,55, bei 31,3° 2,05, bei 37,5° 1,87, bei 49,8° 1,62 u. bei 59° 1,45 Farm. **45**. 485—88; Gaz. chim. ital. **36**. II. 67—70. Jul Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)

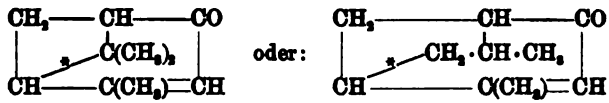
F. M. Jaeger, *Über Mischbarkeit von kristallisier* die Aufgabe, die Fälle von Mischbarkeit aus dem G einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Besonders i GARELLI, PADOA, PATERNÒ, CALZOLORI) haben Misch bei den verschiedensten organischen Körpern konstatier Anomalien beim Lösen der einen Komponente in der pretation, die unbegründete Generalisation u. besonders Erscheinungen auf Isomorphie u. Isopolymorphie wende

nur die angestellten neuen Messungen berücksichtigt und die aus ihnen und den historisch-kritischen Darlegungen gezogenen Schlüsse wiedergegeben werden. — *m-Oxybenzoesäure.* Aus A. winzig-rhombisch-bipyramidale Täfelchen oder lange Prismen, 1,215 : 1 : 0,248. Weder in der Symmetrie, noch in den Parameterwerten ist eine Analogie mit der Benzoe- oder der Salicylsäure zu entdecken. — *Nitrosobenzol.* Aus A. + Ä. grofse, sich rasch trübende, rhombisch-bipyramidale Kristalle 1,4770 : 1 : 0,7006. Gut spaltbar nach o u. m. — *o-Nitrodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO_2)\cdot N(C_2H_5)_2$. F. 73,6°. Aus Äthylacetat + Lg. kurze oder nach der b-Achse etwas gestreckte, monoklin-prismatische Kristalle, 1,0342 : 1 : 1,9788, $\beta = 80° 34'$. Sehr vollkommen spaltbar nach {001}, gut nach {010}, starker Pleochroismus, D. 1,225, positive Doppelbrechung. — *p-Nitrosodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO)\cdot N(C_2H_5)_2$, F. 82,2°. Aus Äthylacetat + Lg. dicke, smaragdgrüne Plättchen oder grofse Prismen, monoklin-prismatisch, 1,0178 : 1 : 1,9601, $\beta = 85° 43'$, äufserst vollkommen nach {001}, gut nach {010} spaltbar, starker Pleochroismus, D^{15}. 1,24, positive Doppelbrechung. Vollkommene Isomorphie mit dem p-Nitrodiäthylanilin. — *p-Nitrosophenol.* Aus A. schmutzigweifse Zwillinge, monoklin-prismatisch, 0,2399 : 1 : 0,281, $\beta = 61° 40'$. Sehr vollkommen spaltbar nach a u. c. — *o-Nitronitrosobenzol*, $C_6H_4(NO_2)^2\cdot(NO_2)^1$. F. 126°. Aus Äthylacetat oder Aceton kleine, gelblichweifse, rhombisch-bipyramidale Nädelchen, 1,0941 : 1 : 0,4280. — *1,2,4,6-Tribromanilin*, aus Bzl. rhombisch-bipyramidale Nadeln, 0,9147 : 1 : 0,2846, spaltbar nach {010} und {100}, D. 2,578. — *α-Naphtylamin*, F. 50°. Aus Ä. kleine, rhombisch-bipyramidale Nädelchen, meist ohne Endflächen, nach a abgeplattet, 1,6340 : 1 : 0,8156. — *Benzylanilin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. F. 36,5°. Aus Methylalkohol meist parallel verwachsene oder verzwillingte (nach {100}), nach b gestreckte, grofse, monoklin-prismatische Kristalle, 2,1076 : 1 : 1,0948, $\beta = 76° 36,5'$. Sehr vollkommen spaltbar nach {100} u. {001}. D^{14}. 1,149. — *Hydrazobenzol.* F. 131°. Aus A. + Ä. dünne, rhombisch-bipyramidale Täfelchen, 0,9787 : 1 : 1,2497. Sehr vollkommen spaltbar nach {001}. D^{16}. 1,158.

Ergebnisse: 1. Organische Körper von verschiedenem chemischen Charakter können sich in mehr oder weniger grofsen Konzentrationen mischen, wenn die räumlichen Bindungsverhältnisse innerhalb der betrachteten Molekülarten analog sind; die Ausdehnung des Mischungsgebietes vergröfsert sich mit steigender Analogie. — 2. Es ist unerlaubt und in hohem Grade unwahrscheinlich zu schliefsen, dafs die von der italienischen Schule beobachteten kryoskopischen Anomalitäten auf Rechnung der Isopolymorphie zu setzen sind. — 3. Die Aufstellung von „isomorphogenen" Substituenten in organischen Körpern nach Brunis Beispiel ist eine unerlaubte und nicht der Wahrheit entsprechende Verallgemeinerung einzeln dahin zu stellender Tatsachen. — 4. In allen jenen Fällen, wo es sich um Formanalogien zwischen im Substitutionsverbande stehenden organischen Körpern handelt, kann mit mehr Recht von „Isomorphotropie" als von „Isomorphie" gesprochen werden; in Ausnahmefällen kann sich erstere der letzteren vollständig nähern, meist aber zeigen die Kohäsionsverhältnisse u. auch die optischen Eigenschaften gröfsere Differenzen, als dies bei streng isomorphen Körpern der Fall zu sein pflegt. — 5. Der Hauptfaktor, welcher den Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Natur organischer Körper beherrscht, ist nicht der chemische Gesamtcharakter der Verb., sondern ihre räumliche Konfiguration. (Z. f. Kristall. **42**. 236—76. 14/8. Zaandam.) Etzold.

Frank Tutin, *Die Konstitution des Umbellulons.* Vf. untersucht das von Power u. Lees (J. Chem. Soc. London **85**. 629. 639; C. **1904**. I. 1607; II. 332) aus dem Öl von Umbellularia Californica isolierte Keton $C_{10}H_{14}O$, das als Umbellulon bezeichnet wurde, näher. Dasselbe liefert bei der Oxydation eine gesättigte *Ketosäure* $C_9H_{14}O_3$ (*Umbellulonsäure*), u. diese gibt bei der Dest. unter geeigneten Umständen

teilweise ein ungesättigtes *Lakton* $C_9H_{12}O_2$. Das Lakton, das bei der Hydrolyse wieder Umbellulonsäure liefert, entsteht aus der Enolform der Ketosäure durch Wasserabspaltung. Bei der Oxydation entsteht eine Polymethylendicarbonsäure $C_8H_{12}O_4$ (*Umbellularsäure*), die sehr beständig ist. Durch Bromierung des Umbellulons und nachfolgende Destillation entsteht neben bromhaltigen Verbb. *p-Cymol*. Die Struktur des Umbellulons mufs also so sein, dafs daraus ohne tiefgehende Umsetzung p-Cymol entsteht. Das gesamte Verhalten wird nur durch eine der beiden Formeln:



zufriedenstellend erklärt. Diese beiden Formeln liefern durch Aufspaltung der mit * bezeichneten Bindung Verbb., welche p-Cymol geben können. Die erste Formel ist die eines Ketopinens und würde bei der Oxydation eine Dimethyltetramethylendicarbonsäure liefern, die identisch oder stereoisomer mit der durch Oxydation des Pinens entstehenden Norpinsäure wäre. Die zweite Formel, die 1-Methylpentamethylen-3,5-dicarbonsäure liefern würde, erscheint wahrscheinlicher.

Umbellulon, Kp. 215—225°, α_D = —34° 4′ (1 dcm) D^{15}_{15}. 0,9600. Ungesättigtes *Lakton* $C_9H_{12}O_2$. 120 g Umbellulon werden unter Eiskühlung mit 1500 ccm W. u. 4%iger $KMnO_4$-Lsg. (ca. 4 Atome O) geschüttelt und die isolierten SS. bei 20 mm Druck destilliert. Kp_{20}. des rohen Laktons unter 180°. Kp. 217—220°. Kp_{20}. 129—133°. D^{20}_{20}. 1,0197. $[\alpha]_D$ = —210,58°. Entfärbt sofort Brom u. $KMnO_4$. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH: *Umbellulonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, die auch bei der vorher beschriebenen Oxydation direkt erhalten und durch Veresterung und Fraktionierung isoliert wird. Der *Äthylester*, $C_{11}H_{18}O_3$, hat den Kp_{20}. 125—135°. Kp. 238—239°. Liefert durch Hydrolyse die freie, reine S. Farblose Prismen aus Petroleum. F. 102°; wl. in k. W.; l. in Ä. und PAe.; sll. in allen anderen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$ = +377,6° (0,5343 g in 25 ccm Chlf.). Die S. ist im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Lakton gesättigt, liefert aber bei der Dest. unter 50 mm Druck wieder das ungesättigte Lakton. Liefert ein *Oxim* $C_9H_{14}O_2 : NOH$. Farblose Prismen aus Essigester. F. 169—170° unter Zers. Aus dem Säuregemisch von der Oxydation des Umbellulons wurde in kleiner Menge noch eine gesättigte *S.* $C_{10}H_{18}O_3$ (Farblose Nadeln aus W. F. 165°. Sublimiert unzers. Kp_{20}. des Esters 173—176°) isoliert, die aber wahrscheinlich von einer unbekannten Verunreinigung des Umbellulons herrührt.

Oxydiert man das ungesättigte Lakton mit 4%iger $KMnO_4$-Lsg., so erhält man *Umbellularsäure*, $C_8H_{12}O_4$. Farblose Prismen aus Bzl. F. 120—121°. $[\alpha]_D$ = —89,7° (0,5111 g in 25 ccm Chlf.); swl. in Bzl.; swl. in PAe.; sll. in allen anderen organ. Lösungsmitteln. Kristallisiert aus W. in Nadeln mit 1 Mol. W. vom F. 85°. Erhitzt man die S. auf 150°, so liefert sie ein *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$. Farblose Fl. Kp_{50}. 167—169°. — *Diäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$. Farblose Fl. von fruchtartigem Geruch. Kp_{50}. 158—160°. Destilliert man das schon bekannte (l. c.) *Umbellulondibromid* bei 20 mm Druck, so erhält man drei Fraktionen (Kp_{20}. 130°; 140—145° und das feste *Dibromdihydroumbellulon*). Die Fraktion vom Kp_{20}. 140—145° ist ungesättigtes *Monobromumbellulon*, $C_{10}H_{13}OBr$. Dasselbe liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. das schon bekannte *α-Dihydroumbellulon*, $C_{10}H_{16}O$. Der F. des Semicarbazons ist 177° (nicht 171—172°). Die niedrig siedende Fraktion ist p-Cymol.

Löst man 25 g Umbellulon in 100 ccm absol. A. und setzt 18 g Natrium zu, wiederholt diese Reduktion nach Isolierung des öligen Prod. nochmals, so erhält man eine Fl. vom Kp. 208—210°, aus der durch Oxydation mit Kaliumbichromat und verd. H_2SO_4 *β-Dihydroumbellulon*, $C_{10}H_{16}O$, isoliert wurde. Hellgelbes Öl. Kp.

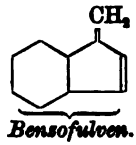
bromumbellulon entsteht. — *Oxim.* Fl. Kp_{25}. 130°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$. Kristalle aus Essigester + PAe. F. 155—156°. Zum Vergleich wurde *Tetrahydroumbellulon*, $C_{10}H_{18}O$, nochmals (l. c.) dargestellt. Kampferartig riechende, farblose Fl. Kp. 197—198°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$. Farblose Prismen aus A. F. 148°. Bei der fraktionierten Kristallisation wurde gefunden, daſs eine Mischung isomerer Semicarbazone vom F. 171° und 150° vorliegt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 195 bis 196. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1104—19. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) POSNER.

Frederick Belding Power und **Frank Tutin**, *Die Bestandteile des Öls aus der Frucht von Pittosporum undulatum.* Das für die Unters. benutzte Öl wurde frisch destilliert. Aus 220 kg der fast reifen Frucht, die im Dezember und Januar geerntet wurde, erhielt man 960 g Öl, d. h. 0,44%. Das Öl ist hellgelb und riecht angenehm orangeölartig. D^{15}_{15}. 0,8615, $\alpha_D = +74° 4'$ (1 dcm), unl. im 10-fachen Vol. 70%ig. A. Das Öl enthielt folgende Substanzen: *d-Pinen* (Nitrosochlorid; Nitrolbenzylamin, F. 123°) (ca. 4%); *d-Limonen* (Tetrabromid, F. 104°) (ca. 75%). Ester der *Valerian-*, *Ameisen-* und anderer *Säuren:* Ein optisch-inaktives *Sesquiterpen* (Kp. 263—264°, D^{15}_{15}. 0,9100, $n_D^{20} = 1{,}5030$, Mol.-Refraktion 66,22) (ca. 15%), *Palmitinsäure* und ein unbestimmtes Phenol in kleiner Menge u. anscheinend eine Spur Salicylsäure. Das Sesquiterpen ist hellstrohgelb und riecht rosenartig. Es lieferte keine kristallinischen Derivate und ist nicht identisch mit den bisher bekannten inaktiven Sesquiterpenen. Sein Refraktionsvermögen zeigt, daſs es zur Gruppe der bicyklischen Sesquiterpene mit 2 Äthylenbindungen gehört. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 170. 29/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1083—92. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) POSNER.

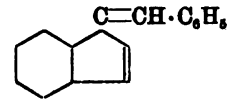
Harold Hartley und **Noel Garrod Thomas**, *Die Löslichkeit von Triphenylmethan in organischen Flüssigkeiten, mit denen es kristallinische Verbindungen bildet.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. I. 1615.) Von zahlreichen untersuchten Lösungsmitteln bildeten nur Bzl., Thiophen, Pyrrol u. Anilin Verbb. mit Triphenylmethan. Bezüglich der Löslichkeits- u. Übersättigungkurven, sowie der Kristallformen muſs auf die Diagramme u. Abbildungen im Original verwiesen werden. Neu beobachtet wurde die Doppelverb. *Triphenylmethan-Pyrrol*, $CH(C_6H_5)_3 \cdot C_4H_4NH$. Die Kristalle verlieren an der Luft äuſserst leicht Pyrrol und ähneln vollkommen den schon bekannten Verbb. mit Thiophen u. Bzl., mit denen sie auch isomorph zu sein scheinen. — *Triphenylmethan-Anilin*, $CH(C_6H_5)_3 \cdot C_6H_5NH_2$, hat ebenfalls gleiche Eigenschaften. Die Existenz zweier Kristallformen, die von LEHMANN (Zeitschr. Krist. Min. **5**. 472) behauptet wurde, konnte nicht bestätigt werden. Die Übersättigungskurve, als Grenze der metastabilen Region, läuft bei allen fünf untersuchten Lösungsmitteln annähernd parallel der Löslichkeitskurve in einem Abstand von ca. 20° für die Kristallisation des reinen Triphenylmethans u. von ca. 7° für die Kristallisation der Doppelverbb. (J. Chem. Soc. London **89**. 1013—33. Juli. Oxford. Balliol u. Trinity College.) POSNER.

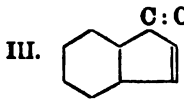
Johannes Thiele, *Über Abkömmlinge des Fulvens.* 1. *Kondensation von Inden mit Aldehyden* von **Johannes Thiele** u. **Adolf Bühner**. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3395; C. **1901**. I. 115.) Aluminiumamalgam in feuchtem Ä. reduziert Fulvenkörper, sofern die auſserhalb des Ringes liegende Fulvendoppelbindung noch Phenyl oder Carboxyl trägt, ausgezeichnet; z. B. *Benzylideninden* (I.) zu Benzylinden (II.), *Benzofulvencarbonsäure* (III.) zu Indenessigsäure (IV.) etc. (vgl. auch die 2 folgenden Abhandlungen). Nicht reduzierbar sind Dimethylfulven (V.) und die

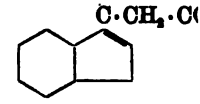
barkeit dieser KW-stoffe steht wohl im Zusammenhange
Aufbau, der Anhäufung von Doppelbindungen und de

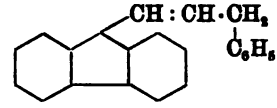


Bensofulven.

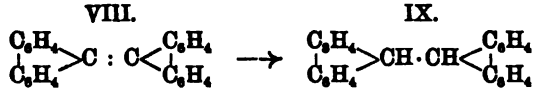






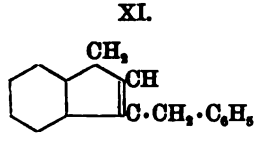


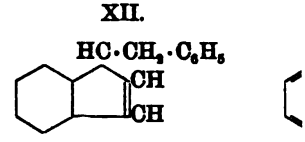
pentadiënringes, denn mit Al-Amalgam läfst sich reduzieren
zu Dibiphenylenäthan (IX.), nicht aber Tetraphenyläthy

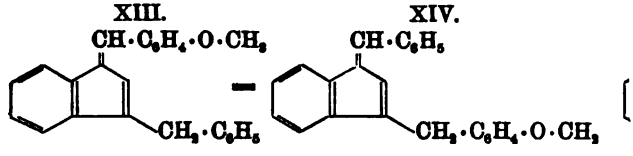


Diphenylbutadiën. Die Regel von H. WISLICENUS (J. f.
96. II. 772) gilt also für eine Reihe von Fulvenderivaten

Das durch Reduktion des Benzylidenindens erhalten
γ-Benzylinden (XI.), das Prod. der direkten Benzylier
α-Benzylinden (XII.) anzusehen; da aber beide Präparat



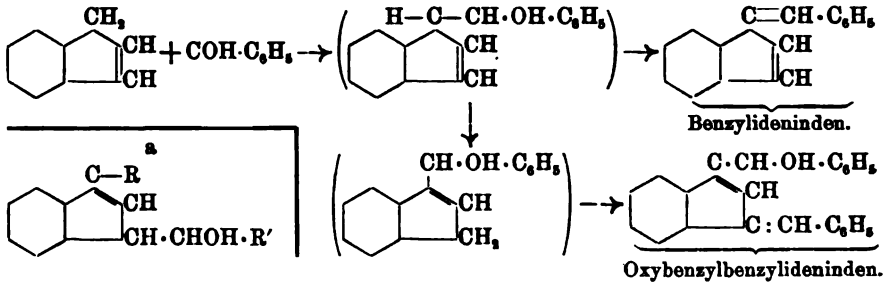




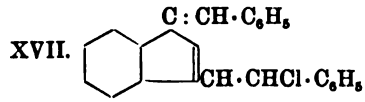
identisch sind, da ferner auch die als α- und γ-Verbb. bes
entgegen MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1504; C.
sind, da weiter die durch Alkylierung erhaltenen Alkylinde
nur in α-Stellung eingetreten sein kann, mit Aldehyden k
liert sein müssen, so mufs die Doppelbindung im Indenfün
keinen festen Ort oder aber eine Verschiebung, etwa unt
Alkylierung benutzten Alkalis, erlitten haben. Kondensiert n
inden mit Anisaldehyd zu Benzylanisylideninden (XIII.), and
Benzaldehyd zu Anisylbenzylideninden (XIV.), so zeigt sich,
prodd. identisch sind. Und da an eine Umlagerung des

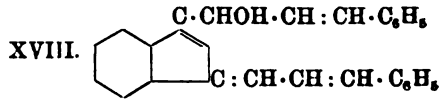
prod. die Doppelbindungen des Systems sich in Oszillationen befinden, deren Endlagen durch die Formeln XV. und XVI. ausgedrückt werden. Aber auch beim Inden und den alkylierten Indenen muſs ein Oszillieren der Doppelbindung angenommen werden; dafür spricht aufser der Kondensationsfähigkeit der durch Alkylierung erhaltenen Alkylindene auch die Entstehung von α,γ-Dibenzylinden bei der Benzylierung des Indens. — Die *oszillierende Doppelbindung* des Indens ist durchaus ungesättigt; Doppelbindungen können daher, auch wenn sie einem Ringe angehören, durch Oszillieren allein keinen aromatischen Charakter annehmen.

Kondensiert man Benzaldehyd und Inden, so entsteht zunächst ein Additionsprod. Spaltet dieses unter dem Einfluſs des Kalis W. ab, so bildet sich Benzylideninden, welches nicht weiter kondensierbar ist u. tatsächlich um so reichlicher entsteht, je energischer man kondensiert. Ein Teil des Additionsprod. wird aber Zeit haben, die oszillierende Doppelbindung zu verschieben, eine Methylengruppe zu bilden u. mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd zu Oxybenzylideninden zu reagieren. Benzylideninden kann sich nach dieser Anschauung nicht mehr mit Benzaldehyd zum Oxybenzylderivat oxydieren, und tatsächlich läſst sich das letztere auch nicht aus den beiden Komponenten erhalten. Die Additionsprodd. aus $\gamma(\alpha)$-alkylierten



Indenen (s. Formel a) können durch Oszillieren keine neue Methylengruppe mehr bilden, also nicht nochmals mit Aldehyden reagieren, und es ergibt sich die Regel: Inden kann sich mit 2 Mol. eines Aldehyds kondensieren, $\gamma(\alpha)$-alkylierte Indene mit nur 1 Mol. und α,γ-dialkylierte sind überhaupt nicht mehr kondensierbar. — Analog dem Oxybenzylideninden hat *Chlorbenzylbenzylideninden* Formel XVII., das *Kondensationsprod. aus 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Inden* Formel XVIII.

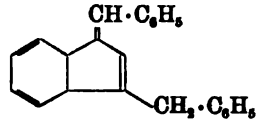




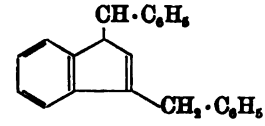
Experimenteller Teil. Käufliches Inden (von 65—70% kondensierendem Inden) ist mit Cumaron (u. Hydrinden?) verunreinigt. Es gibt bei der Benzylierung mit Benzylchlorid und KOH Benzylinden und durch Dibenzyläther verunreinigtes α,δ-Dibenzylinden, welches die von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1504; C. **1900**. II. 101) für α-Benzylinden angenommene Fraktion darstellt. — *α-Methylinden* von MARCKWALD ist identisch mit γ-Methylinden von ROSER. — *Pikrat des Methylindens*; rotgelbe Nädelchen, F. 76—78°, sehr zersetzlich; an der Luft dunstet Methylinden weg, und Pikrinsäure bleibt zurück. — *Benzylinden*, $C_{16}H_{14}$; aus 5 g Benzylideninden, gelöst in Ä., beim Schütteln unter zeitweiligem Zusatz von etwas W. mit 15 g Aluminiumamalgam bis zur Entfärbung. Fast farbloses Öl, Kp_{12}. 183 bis 185°, oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung, färbt sich mit konz. H_2SO_4

Benzylbenzylideninden, $C_{32}H_{18}$ (XIX.); Aus 2 g Benzylinde
30 ccm Methylalkohol und 10 ccm methylalkoh. Kali. G
F. 137—137,5°, wl. in Ä., Lg., Methylalkohol, A., zwl. in Eg.
mitteln; gibt mit konz. H_2SO_4 violette Färbung. — Ein
Benzylbenzylidenindens, $C_{32}H_{18}$, entsteht (neben Dibenzyli
benzylideninden und Aluminiumamalgam und geht bei de
12 mm und 250—260°) in das gelbe Benzylbenzylideninden
inden, $C_{32}H_{20}$ (XX.), aus 5 g Benzylbenzylideninden u. 40 g
Ä. bis zur Entfärbung. Farblose Prismen (aus PAe.), weifs
alkohol), F. 62—63°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, gib
ein Nitrosochlorid(?), mit Br in Chlf. ein *Dibromid* $C_{32}H_{}$
(aus PAe.), F. 103—104° unter Zers.; zers. sich beim Aufbe
verliert mit Pyridin 2HBr unter B. von Benzylbenzylider
α,γ-Dibenzylindens: Überführung in das Dibromid $C_{32}H_{20}Br$
daraus mittels Pyridin und Isolierung von Benzylbenzy
benzylideninden, $C_{17}H_{14}$ (XXI.); aus 1,3 g Methylinden, 1,1

XIX.



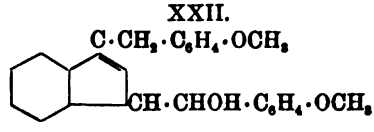
XX.



Methylalkohol und 5 ccm methylalkoh. KOH. Kristalle (au
bis 44°, färbt sich mit konz. H_2SO_4 rotviolett, gibt mit Al-
inden(?), das 2Br aufnimmt. — *Methylanisylideninden*, C_{18}
inden, 1,4 g Anisaldehyd, 20 ccm Methylalkohol u. 5—10 c
Blätter (aus Methylalkohol oder A.), F. 113°, wl. in A., Me
Eg., Ä.; ll. in anderen Lösungsmitteln; färbt konz. H_2SO_4

Anisylideninden, $C_{17}H_{14}O$ (Formel vergl. Benzylidenin
anisylideninden aus Inden, Anisaldehyd und methylalkoh.
Kristallpulver (aus A.), F. 118—119°, ll. in den meisten I
A., Methylalkohol u. Lg., färbt konz. H_2SO_4 grünbraun. — *O*
$C_{25}H_{22}N_2$. Hellcitronengelbe Blättchen (aus Bzl. oder Bzl. +
färben konz. H_2SO_4 blaugrün. — *Anisylinden*, $C_{17}H_{16}O$; a
gel. in Ä. und 30 g Al-Amalgam bis zur Entfärbung des Ä.
Methylalkohol, F. 63—64°; ll. in den meisten Lösungsmitte
u. A. — *Anisylanisylideninden*, $C_{25}H_{22}O_2$ (Formel vgl. Benz
löst 1,2 g Anisylinden u. 0,7 g Anisaldehyd warm in 30 cc
methylalkoh. Kali z

XXII.

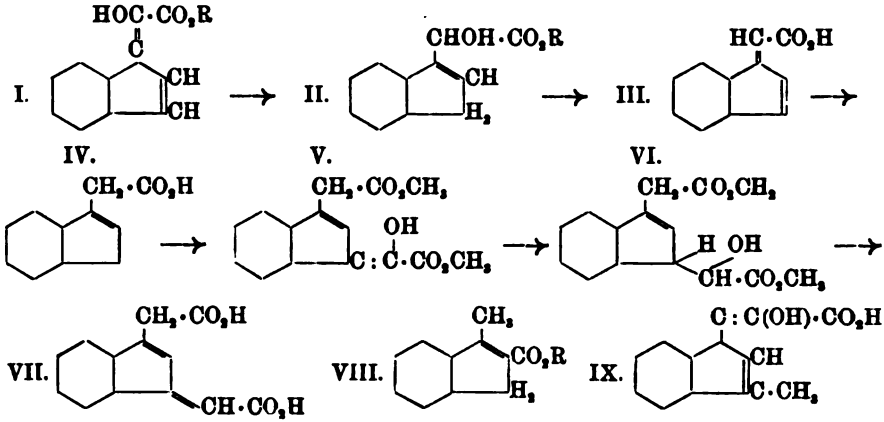


inden u. wenig alk
chen (aus A.), F. 11
inden, $C_{25}H_{24}O_2$ (X
Oxyanisylanisylider
haltigem Ä., mit 1
Farblosigkeit. Fast farbloses, zähes Öl, gibt mit weni
anisylideninden.

Benzylanisylideninden (*Anisylbenzylideninden*), $C_{24}H_{20}O$.
und 1,4 g Anisaldehyd, 40 ccm Methylalkohol und 5 ccm m
bis 30% oder aus Anisylinden und Benzaldehyd. Kristalle
wl. in A. u. Methylalkohol; ll. in den meisten anderen Lös

(von 65%) und 3 g p-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 80 ccm A., und 12—15 Tropfen alkoh. Kal. Gelbe Kristalle (aus Aceton), F. 216—217° unter Zers. — *Oxybenzylbenzylideninden* wird durch Al-Amalgam zu Oxydibenzylinden und dem farblosen Isomeren des Benzylbenzylidenindens reduziert. — *Oxydibenzylinden*, $C_{32}H_{20}O$ (Formel vgl. Oxydianisylinden). Zähes Öl, zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum in Benzaldehyd, Benzylbenzylideninden und braunes Harz. Spaltet mit KOH H_2O ab zu *Benzylbenzylideninden* (ergiebigste Darst. desselben). (LIEBIGs Ann. **347**. 249—74. 9/6.) BLOCH.

Johannes Thiele u. Max Rüdiger, *Über Abkömmlinge des Fulvens. 2. Über Abkömmlinge des Indenoxalesters. Indenoxalester* — wegen seiner starken Färbung wird von den Vff. auch für den freien Ester die Enolformel (I.) bevorzugt — wird durch Aluminiumamalgam leicht zu Indenoxyessigester (II.) reduziert. Die Indenoxyessigester gehen mittels Alkali unter Wasserabspaltung in Benzofulvencarbonsäure (III.) (vgl. dieselbe Rk. beim Oxydibenzylinden im vorsteh. Ref.) über, letztere durch Al-Amalgam in Indenessigsäure (IV.); diese ist noch kondensationsfähig und lagert sich als $\beta\gamma$-ungesättigte S. nicht um in eine $\alpha\gamma$-ungesättigte, wohl weil ein Widerstand dagegen besteht, die Doppelbindung aus dem Indenring herauszulassen; sie liefert, mit Natronkalk destilliert, Methylinden, das auch aus Benzofulvencarbonsäure statt des zu erwartenden Benzofulvens entsteht. Sowohl Indenessigsäure als auch deren Ester, lassen sich nochmals mit Oxalester kondensieren, und man kommt durch dieselbe Reaktionsfolge wie beim Indenoxalester wieder zu einem Fulvenderivat, der Benzofulvencarbonessigsäure (VII.), bei deren Reduktion eine farblose S., wahrscheinlich *Indendiessigsäure* entsteht. — Wie Inden, aber nicht so glatt, läfst sich Methylinden mit Oxalester kondensieren. Die Ester der Methylinden-β-carbonsäure (VIII.) liefsen sich dagegen nicht mit Oxalester kondensieren.



Experimenteller Teil. *Indenoxalsäuremethylester*, $C_{12}H_{10}O_3$ (I.); man setzt 5 g Inden von ca. 65% u. 5 g Methyloxalat einer Lsg. von 1 g Na in 12—15 ccm absol. A. zu, verd. nach etwa 15 Min. mit Eiswasser, gießt in verd. H_2SO_4, filtriert nach einiger Zeit ab, läfst bis zum Verschwinden des Cumarongeruches über H_2SO_4 im Vakuum stehen (die gleiche Art der Entfernung des Cumarons ist bei der Darst. des *Äthylesters* vor anderen vorzuziehen) u. kristallisiert aus Bzl. oder Bzl. + Lg. Orangerote Nadeln, F. 90—92°, der F. sinkt bei mehrfachem Umkristallisieren, ll. in organischen Lösungsmitteln aufser PAe., l. in Soda. — *Indenoxyessigsäureäthyl-*

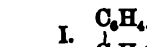
Amalgam unter zeitweiligem Wasserzusatz bis zur Entfär
Kp_{12}. 172°; 1 Tropfen Eisessiglsg. des Esters gibt mit
Färbung. — *Benzofulvencarbonsäure*, $C_{11}H_8O_2$ (III.); aus 5 g
gelöst in wenig Methylalkohol und 20 ccm 25%ig. met
Orangegelbe, mkr. Blättchen (aus Bzl.), fast unl. in W., s
in den meisten anderen Lösungsmitteln, schrumpft bei 1
unter teilweiser Sublimation dunkelbraun und zers. sich be
Gasentw.; die alkoh. Lsg. wird, mit starkem Alkali erwä
dünnen mit W. grün, mit mehr W. gelb; die wss. Lsg. d
Methylester, $C_{12}H_{10}O_2$; aus der S. u. 3%ig. methylalkoh. H
Nädelchen (aus Methylalkohol), F. 62—63°, ll. in den mei
mitteln. — *Indenessigsäure*, $C_{11}H_{10}O_2$ (IV.); aus Benzofulv
gam oder besser mit verkupfertem Zinkstaub u. NH_3; wei
(aus W. oder W. + A.), ll. in A., Eg., Bzl. und Chlf., s
Methylester, $C_{12}H_{12}O_2$; beim Kochen der S. mit 3%ig. m
Benzofulvencarbonester und Al-Amalgam. Gelbliches, di
erstarrt in Eis teilweise.

Indenessigsäureoxalsäure, $C_{13}H_{10}O_5$ (V.); der saure Met
Na, gelöst in 15 ccm Methylalkohol, 5 g Indenessigsäure
der Dimethylester entsteht aus 5 g Indenessigsäuremethyle
und einer Lsg. von 0,6 g Na in 8 ccm Methylalkohol. Zu
5 g jedes Esters mit 100 ccm NaOH von 10% ½ Stu
Orangerote Nadeln (aus 50%ig. A. oder 30%ig. Essigsäu
Zers., ll. in A., l. in Eg., Essigester, Chlf., swl. in Bzl. u
färbt die alkoh. Lsg. braun, auf Zusatz von W. und me
grün. — *Saurer Methylester*, $C_{14}H_{12}O_5$; das Carboxyl des
orangefarbene Nädelchen (aus Chlf.), Blättchen (aus A.-
Zers., ll. in A., Ä., Essigester, wl. in Bzl., Chlf. u. W., u
in alkoh. Lsg. eine rotbraune, bald verschwindende Fär
Luft. — *Dimethylester*, $C_{15}H_{14}O_5$, gelbe Nadeln (aus Lg.)
meisten organischen Lösungsmitteln, verhält sich gegen

Dimethylester der Indenessigsäureoxyessigsäure, $C_{15}H_{16}O$
ester der Indenessigoxalsäure in Ä. und 30 g Al-Amalga
mit alkoh. KOH violettrote Färbung. — *Benzofulvencarbone*
aus 5 g des Dimethylesters der Indenessigsäureoxyessigsäu
geist und 20 ccm alkoh. oder wss. Kali von 25%; hellg
beim Erhitzen dunkel, F. 240—250° unter Zers.; ll. in A.,
in Ä., Chlf., Bzl., Toluol und W.; unl. in Lg. — *Methy*
(IX.); die Ester werden aus Methylinden und Oxalester w
gestellt. Die S. bildet Nädelchen (aus verd. Essigsäure), f
dunkel, F. gegen 200° unter Gasentw., die alkoh. Lsg. fä
tief rotbraun, mit mehr grün; W. bringt die Färbung zum
ester, $C_{13}H_{12}O_3$; orangefarbene, harte Nadeln (aus Methylall
sich ziemlich lange aufbewahren; Diazobenzolsulfosäure k
Lsg. *Äthylester*, $C_{14}H_{14}O_3$; orangerote Nadeln (aus Lg.),
beim Aufbewahren; Diazobenzolsulfosäure kuppelt in s
Methylindenoxyessigsäuremethylester, $C_{13}H_{14}O_3$; aus dem Me
oxalsäure und Al-Amalgam; dickfl., schwach gelb; alkoh
Esters kirschrot; l. in kons. H_2SO_4 mit roter Farbe un
Methylbenzofulvencarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_3$; Darst. analog der
orangefarbene Nadeln (aus Bzl.), zers. sich über 200°. —

(VIII.); *Methylester*, $C_{12}H_{12}O_2$; aus der S. bei 10-stünd. Kochen mit methylalkoh. HCl von 3%; weiße Nadeln (aus Methylalkohol), F. 78°. *Äthylester*; weiße Nadeln (aus A.), F. 38°. (LIEBIGS Ann. **347**. 275—89. 9/6.) BLOCH.

Johannes Thiele u. Franz Henle, III. *Kondensationsprodukte des Fluorens.* Die Reaktionsfähigkeit u. zugleich die Färbung der drei KW-stoffe Cyklopentadiën, Inden und Fluoren ist vergleichsweise um so geringer, je mehr Doppelbindungen des Fünfringes durch Umwandlung in Benzoldoppelbindungen inaktiv gemacht sind. (Beispiel für den *Zusammenhang zwischen Farbe u. ungesättigtem Charakter.*) — Fluoren kondensiert sich durch Äthylat mit Aldehyden, wie Benzaldehyd etc., zu Benzalfluoren (I.) etc., nicht aber mit Aldehyden der Fettreihe, mit Ketonen

I.  II.

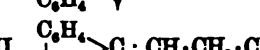
und Amylnitrit. Benzalfluoren gibt ein Dibromid, Cinnamylidenfluoren (II.) ein Tetrabromid und Dibromid; aus letzterem entsteht mit Chromsäure und Eg. freies Br, Zimtsäuredibromid und Fluorenon, es hat sich also, wie in letzter Zeit mehrfach nachgewiesen, Br nicht in 1,4-, sondern in 1,2-Stellung addiert (III.) –

III. IV.

Sämtliche Aldehydkondensationsprodd. u. auch *Dibiphenylenäthen* (IV.) sind durch Al-Amalgam reduzierbar, während Tetraphenyläthylen, Diphenylbutadiën u. Anthracen davon nicht reduziert werden (vgl. das vorvorhergeh. Ref.).

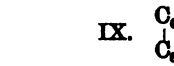
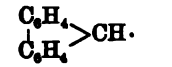
Cinnamylidenfluoren (II.) liefert bei der Reduktion hauptsächlich 1,4-Dihydrocinnamylidenfluoren (V.), die Addition von H hat deshalb — wohl das erste Mal

V. VI.

VII.  VIII.

bei den Doppelbindungen einer offenen Kette — in 1,4-Stellung stattgefunden. Die Dihydroverb. liefert nämlich ein Dibromid (VI.), das unter Abspaltung von HBr wieder in Cinnamylidenfluoren überführbar ist; außerdem wird sie, wie β,γ-ungesättigte SS., resp. Laktone, durch Alkalien oder Piperidin unter Verschiebung der Doppelbindung (wahrscheinlich zum Fluorenrest hin) isomerisiert (VII.). Die frühere Vermutung (LIEBIGS Ann. **319**. 226; C. **1902**. I. 109), die B. von α-*Methylbutadiën* (*Piperylen*) (statt des Divinylmethans) aus dem sogen. Δ^4-Pentenyltrimethylammoniumhydroxyd beruhe auf einer Wanderung der Doppelbindung, veranlaßt durch Trimethylamin, wird dadurch fast zur Gewißheit. Die „Anziehung" des Carboxyls in β,γ-ungesättigten SS. beruht nach dem Vorherbeschriebenen nicht auf dem C-Gehalt, sondern auf seinem Doppelbindungscharakter (vgl. auch den Übergang von Eugenol in Isoeugenol). — Bei der Reduktion des Cinnamylidenfluorens mittels Al-Amalgam entsteht Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluoren, ferner ein KW-stoff $C_{44}H_{44}$ (VIII.), wahrscheinlich infolge pinakonartiger Synthese, u. ein noch höher molekularer der Zus. $C_{22}H_{17}$. — Die Benzylierung des Fluorens liefert direkt Dibenzylfluoren (entgegen WEISSGERBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1659, dessen Benzylfluoren tatsächlich die Dibenzylverb. ist). — Einige der dargestellten KW-stoffe bilden Pikrate, die Zahl der aufgenommenen Moleküle Pikrinsäure wird anscheinend von der Zahl der Doppelbindungen, welche Benzolkernen benachbart sind, bestimmt.

man dieses aus verd. Äthylat um und wäscht mit A. — .
man löst in 500 ccm absol. A. erst 6 g Na, dazu 20 g Fl
18 g Benzaldehyd mit 40 g absol. A. zu und läßt 14 T
Weiße, rhombische (nach STEVANOVIC) Blättchen (aus A.
ist gelb und entfärbt Permanganat in Soda. — *Pikrat*,
gleichen Gewichten der Komponenten in 10 Tln. A. h. gel
(aus A.), F. 115—116°; wird durch Alkalien und W. zer
fluoren in 10 g Chlf. und 0,4 ccm Br entsteht das *Dibr*
(aus A.), F. 112°, swl. in Ä. und PAe., sll. in Eg. und C
und Eg. Benzalfluoren zurück. — *Benzylfluoren*, $C_{20}H_{16}$ (I

IX.  X. 

fluoren, Na u. Amylalkohol; zur Darst. reduziert man 5 g
Rohprod.) in 200 ccm Ä. mit 30 g Al-Amalgam und etwa
Lg.), wl. in A. u. PAe., l. in den meisten anderen Lösun
aldehyd und kons. H_2SO_4 eine violette Lsg., die mit weni
W. verschwindet; gibt mit Benzylchlorid und Kali bei 230
zur Darst. erhitzt man 6 g Fluoren, 15 g Benzylchlorid u
7 Stdn. im Rohr auf 270°; farblose Prismen (aus Lg.), F.
Bzl. u. Chlf., wl. in PAe. — *Anisylidenfluoren*, $C_{21}H_{16}O$; s
in 150 ccm absol. A. heiß gelöst, und 8 g Anisaldehyd m
Gelbe Prismen (aus 3 Tln. Eg. oder Essigester), F. 128-
$C_{21}H_{16}O$; aus 5 g Anisylidenfluoren in 200 ccm Ä. bei mel
15 g Al-Amalgam und etwas W. Täfelchen (aus Lg.), F
Chlf., Aceton, Essigester, schwerer l. in Lg. und Eg., swl
Furfuralfluoren, $C_{18}H_{12}O$; man löst in 700 ccm absol. A. 12
und setzt bei 60° 24 g Furfurol in 50 ccm absol. A. zu.
sll. in h. A., wl. in PAe., ll. in den meisten organischen
Al-Amalgam *Furylfluoren*, $C_{15}H_{14}O$; farblose, rhombische
in Ä. u. PAe., sll. in Bzl.

Cinnamylidenfluoren, $C_{22}H_{16}$ (II.); man löst in 600 ccm
40 g Fluoren, setzt bei 55° 40 g Zimtaldehyd in 40 g a
schüttelt um, verteilt sofort in 8—10 kleinere Gefäße u. l
kühlen Platze stehen. Citronengelbe Nädelchen (aus 10 T
den meisten organischen Lösungsmitteln, außer A. und
$2C_6H_2O_7N_2$; aus den h. Lagg. von 1 g $C_{22}H_{16}$ in 10 g Chlf
50 g Chlf.; Nadeln (aus Chlf.), F. 178—179°, wird durch E
Pikrat des Diphenylbutadiëns, $C_{16}H_{14}(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C$
aus den Komponenten in sd. Essigester; F. 152—153°. —
bromid, $C_{22}H_{16}Br_2$ (III.); aus 5 g Cinnamylidenfluoren in
und 0,95 ccm Br; gelbliche Prismen (aus Eg.), Nadeln (aus
unter Zers., wl. in A. und PAe., leichter l. in Lg. und Eg
sll. in Aceton, Bzl. u. Chlf., wird durch hochsiedende Lösu
Zinkstaub u. Eg. Cinnamylidenfluoren. — *Cinnamylidenfluor*
aus 5 g Cinnamylidenfluoren in 100 g alkoholfreiem Chlf.
Sonnenlicht; schweres, weißes Pulver oder Kristallbüsche
F. ca. 160° unter Zers., weniger l. als das Dibromid, mit
Cinnamylidenfluoren.

Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluoren, $C_{22}H_{18}$ (V.). Fast farb

Bzl., Toluol, Chlf., Eg.; ll. in Gasolin, Lg.; wl. in A. A.; reduziert in alkoh. Lsg. ammoniakalisch-alkal. Silberlsg., gibt mit Benzaldehyd und viel kons. H_2SO_4 Rotfärbung, die durch W. zerstört wird. Kondensiert sich nicht mit Aldehyden und Äthylat, sondern lagert sich um. Gibt, in Chlf., mit Br im direkten Sonnenlicht das *Dibromid* $C_{22}H_{18}Br_2$, baumwollartig verfilzte Nadeln (aus 4 Tln. Lg.), F. 133°, sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer l. in PAe., Lg. und Eg., gibt mit Zinkstaub und Eg. Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluoren, mit viel methylalkoh. KOH von 25% Cinnamylidenfluoren.

Δ^1-Dihydrocinnamylidenfluoren, $C_{22}H_{18}$ (VII. oder X.); aus Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluoren durch Kochen mit Piperidin in alkoh. Lsg.; zur Darst. löst man in 50 ccm absol. A. erst 2 g Na, dann 5 g Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluoren und kocht 2 Stdn. am Rückfluß; weiße Blättchen (aus A.), F. 81—82°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., schwerer l. in PAe., Eg., Lg., A.; wird von Al-Amalgam nicht reduziert. *Pikrat*, $C_{22}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$; aus den Komponenten je in 5 Tln. Eg.; rotgelbe Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 128—129°. — *Dibromid* $C_{22}H_{18}Br_2$; aus dem KW-stoff in Chlf. u. einer 4%ig. Lsg von Br in Chlf.; Kristalle (aus Lg. + PAe.), F. 94—100°; zll. in PAe., sll. in Chlf., Aceton, Bzl. und h. Lg., gibt mit Zinkstaub u. Eg. Δ^1-Dihydrocinnamylidenfluoren zurück. — *Bismonohydrocinnamylidenfluoren*, $(C_{22}H_{17})_2$ (VIII.), F. 160—161° (aus Bzl. oder Lg.), zll. in h. Aceton, Bzl., Toluol, Chlf., swl. in PAe., Ä. und A.; kristallisiert mit PAe., Aceton u. Eg. zusammen. Verb. mit Petroläther, F. gegen 120°; der PAe. geht bei höherer Temperatur oder mit Lg. oder mit Bzl. + PAe. weg. Verb. mit Aceton; Pulver, F. 112—115°. Verb. mit Eisessig, $C_{44}H_{34} + C_2H_4O_2$; glänzende Kriställchen, F. ca. 124°, verliert die Essigsäure im H-Strom bei 120°. — *Kohlenwasserstoff* $(C_{22}H_{17})_n$, bleibt bei der Reduktion des Cinnamylidenfluorens mit Al-Amalgam im $Al(OH)_3$-Schlamm. F. 252° (korr. 257°), aus Nitrobenzol, l. in Xylol, unl. in den üblichen Lösungsmitteln; Br greift in der Hitze unter HBr-Entw. an. (LIEBIGS Ann. **347**. 290—315. 9/6.) BLOCH.

F. Decker, *Über den Farbstoff im Safran.* Entgegen PFYL u. SCHEITZ (Chem.-Ztg. **30**. 299; C. **1906**. I. 1786) liefert *Crocetin* auch krist. *K- und Na-Salze*, wenn man zu seiner Lsg. in sehr verd. KOH oder NaOH so viel alkoh. KOH, bezw. NaOH zufügt, bis sich ein bleibender Nd. bildet. Bringt man den Nd. durch Erwärmen auf dem Wasserbad wieder in Lösung, so scheidet sich das Na-Salz in büschelförmig zusammenliegenden Nadeln, das K-Salz in rautenförmigen Kristallen ab. Beide Salze lassen sich aus h. A. (50%) umkristallisieren. Das Br-Additionsprod. des Crocetins ist ll. in Eg. (Chem.-Ztg. **30**. 705. 18/7. Würzburg. Lab. d. technol. Inst. d. Univ.) BLOCH.

G. Bargellini, *Über einige Sulfoderivate des Naphtalsäureanhydrids.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 106—16. — C. **1906**. I. 562.) ROTH-Cöthen.

G. Bargellini, *Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 129—42. — C. **1906**. I. 1436. 1438.) ROTH-Cöthen.

Robert Howson Pickard u. **Joseph Yates**, *Optisch-aktive reduzierte Naphtoesäuren.* II. Teil. *Die Spaltung der Tetrahydronaphtoesäuren. 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure* u. *1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphtoesäure* wurden durch fraktionierte Kristallisation ihrer l-Menthylaminsalze aus Aceton in ihre optisch-aktiven Komponenten zerlegt. Die Salze der r-SS. wurden durch Lösen der S. in Natriumbicarbonatlsg. und Zusatz von l-Menthylaminchlorhydrat in wss. Lsg. gefällt. l-Menthylamin-l-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphtoat. Große Prismen. F. 123°. $[\alpha]_D$ = —29,35°

(0,3710 g in 19,8 ccm absol. A.). — *l-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure.* Farblose Platten aus PAe. F. 52,5°. $[\alpha]_D$ = —15,95° (0,3259 g in 20 ccm Chlf.), —52,34° (0,3480 g in 19,8 ccm Bzl.). Na-Salz. $[\alpha]_D$ = —10,64° (0,2812 g S. + NaOH in 19,8 ccm W.). Merkuro-, Blei-, Silber- u. Ferrisalz unl. in W. — l-Menthylamin-d-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphtoat. Rhombische Krusten aus den Mutterlaugen. F. 78°. $[\alpha]_D$ = —12,79° in absol. A. Die α-S. wurde nicht ganz rein erhalten. — l-Menthylamin-l-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphtoat. Rhombische Prismen. F. 150°. $[\alpha]_D$ = —55,17° (0,3027 g in 20 ccm absol. A.). — *l-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphtoesäure.* Prismatische Nadeln. F. 99°. $[\alpha]_D$ = —51,82° (0,2798 g in 20 ccm Chlf.), —49,96° (0,2764 g in 20 ccm Bzl.). Na-Salz, $C_{11}H_{11}O_2Na,H_2O$. Mikrokristallinisches Pulver aus A. + Ä. $[\alpha]_D$ = —41,88° (0,2746 g in 20 ccm W.). Silber-, Blei-, Merkuro-, Merkuri-, Kupfer-, Ferri-, Zink- und Kadmiumsalze sind unl. in W. Die d-S. und ihre Menthylaminsalz konnten nicht rein erhalten werden. Der Unterschied in der Drehung der 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure in Bzl. und in Chlf. erklärt sich aus der Association mit Bzl. Die Änderung der molekularen Drehung mit der Lage der Doppelbindung geht aus folgender Tabelle hervor:

$[M]_D$	l-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure	l-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphtoesäure	Δ^2 oder 3-Dihydro-1-naphtoesäure
Säure in Chlf. .	—28,1°	—91,2°	±370,4°
Säure in Bzl. .	—92,1°	—87,9°	±309,5°
Na-Salz in W. .	—21,1°	—90,5°	±374,5°

(Proceedings Chem. Soc. **22**. 202—3. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1101—4. Juli. Blackburn. Municipal Techn. School.) POSNER.

L. Morochowetz, *Das Globulin der Milch. Laktoglobulin.* Bezüglich des reichen Tatsachenmaterials mufs auf das Original verwiesen werden. (Le Physiologiste Russe **4**. 48—96. Sep. v. Vf.) RONA.

Physiologische Chemie.

M. Wintgen, *Über den Solaningehalt der Kartoffeln.* Der Vff. faßt das Ergebnis seiner Unterss. in folgenden Sätzen zusammen: Der *Solanin*gehalt der Kartoffeln ist bei den einzelnen Sorten durchaus verschieden, im allgemeinen aber beträchtlich kleiner, als nach den Durchschnittszahlen in der Literatur zu erwarten wäre. Eine Zunahme des Solanins bei längerem Lagern wurde auch in gekeimten Kartoffeln, wenn die Keime sorgfältig entfernt wurden, nicht beobachtet. Ein durch Erkrankung bedingter höherer Solaningehalt gegenüber gesunden Kartoffeln hat sich nicht sicher feststellen lassen. Solaninbildung durch Bakterien auf Kartoffelnährböden nach dem Verf. von WEIL ist nicht bestätigt worden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 113—23. 15/7. [26/5.*] Berlin.) FRANZ.

G. Velardi, *Über die Giftigkeit der bitteren Mandeln unter der Einwirkung der Wärme.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 70—73. — C. **1906**. I. 1030.) ROTH-Cöthen.

E. Schulze und **N. Castoro**, *Über den Tyrosingehalt der Keimpflanzen von Lupinus albus.* Die Angaben BERTELS (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 454; C. **1903**. I. 178) können Vff. im Einklang mit den Ergebnissen früherer Unterss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 226; C. **1903**. I. 885) nicht bestätigen. Aus 2-tägigen Keimpflanzen konnte Tyrosin nicht, aus 4-tägigen in geringer Menge und aus 6—7-tägigen noch

leichter isoliert werden. Das Tyrosin wurde nur in den Kotyledonen gefunden; entsprechend der Annahme, dafs es dem Abbau unterliegt, während es den wachsenden Pflanzenteilen zuströmt. Auch die von BERTEL beobachtete rasche Steigerung des Tyrosingehaltes der Keimpflanzen infolge Narkotisierens mit Chlf. konnte nicht nachgewiesen werden. Die Annahme, dafs das in den Keimpflanzen auftretende Tyrosin eine andere Quelle hat als der Eiweifsabbau, erscheint nicht berechtigt. Das von BERTEL benutzte Verf. zur *Best. des Tyrosingehaltes* in den Wurzeln ist als unbrauchbar zu bezeichnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 337—95. 6/8. [29/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechn.) MACH.

E. Schulze u. N. Castoro, *Bildet sich Homogentisinsäure beim Abbau des Tyrosins in den Keimpflanzen?* Nach BERTEL (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 454; C. 1903. I. 178) entsteht beim Abbau von Tyrosin in den Keimpflanzen Homogentisinsäure. Eingehende Verss., diese S. zu isolieren, haben in allen Fällen bei frischen wie bei chloroformierten Keimpflanzen zu durchaus negativen Resultaten geführt, obwohl auch ein geringer Gehalt sich leicht erkennen läfst. Nach Vff. ist anzunehmen, dafs die Homogentisinsäure in den Keimpflanzen nicht vorhanden ist, und dafs die von BERTEL verwendeten Rkk. im Keimpflanzensaft mehrdeutig sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 396—411. 6/8. [29/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.) MACH.

Jules Lefèvre, *Untersuchungen über die Gaswechsel einer grünen Pflanze, die bei Licht bei Abwesenheit von Kohlensäure auf einem künstlich amidierten Boden sich entwickelt.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 211. 664. 834. 1035; **142**. 287; C. **1905**. II. 558. 1608; **1906**. I. 145. 252. 771.) Bei Abwesenheit von CO_2 aber auf einem Amide enthaltenden Boden kann sich bei Licht eine grüne Pflanze entwickeln, ihr Trockengewicht verdreifachen, ohne dafs eine Entw. von Sauerstoff statt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 322—24. [6/8.*].) ROSA.

Giuseppe Adolfo Calabresi, *Über die Bildung und physiologische Rolle der Pentosane in den Pflanzen.* Nach Verss. des Vfs. sind die *Pentosane* Umwandlungsprodd. anderer Substanzen und scheinen in der jungen Pflanze sich zu bilden. Später nimmt ihre Menge augenscheinlich ab. Schnell wirkende Düngungen beschleunigen diese Veränderungen im Gehalt der Pentosanen. Die Zellulose steht in einem bestimmten Verhältnis zum Pentosanengehalt. Bei den verschiedenen Getreidearten scheint das widerstandsfähigere reicher an Pentosanen zu sein. In den Wurzeln der Zuckerrüben pflegt einem geringeren Gehalt an Saccharose eine höhere Menge an Pentosanen zu entsprechen. Bei den ausgeführten Analysen fand Vf. stets gröfsere Mengen Pentosane in den Pflanzen, die weniger Nährstoffe enthielten. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 69—96. 1906. [Oktbr. 1905.] Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Bierry und Giaja, *Über die Amylase und die Maltase des pankreatischen Saftes.* Vff. studierten die Wrkg. des normalen und des dialysierten pankreatischen Saftes auf Stärke und auf Maltose im alkal., neutralen und sauren Medium. Auf verschiedene Weise läfst sich die Spezifizität der Amylase wie die der Maltase nachweisen. Amylase wirkt besser in einem sehr schwach alkal. Medium. Der gegen destilliertes W. dialysierte pankreatische Saft verliert seine ganze Wirksamkeit auf Stärke und Maltose; es genügt jedoch das Hinzufügen eines passenden Elektrolyten, um dem Saft seine Eigenschaften zurückzugeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 300—2. [30/7.*].) ROSA.

Jacques Loeb, *Über die Hemmung der toxischen Wirkung hypertonischer Lösungen*

auf das Seeigelei durch Sauerstoffmangel und Cyankalium. Als Hauptergebnisse der Arbeit (bezüglich Einzelheiten cf. Original) seien folgende Punkte hervorgehoben. Hypertonische Lsgg. bringen von einer gewissen Konzentration an (ca. 50 ccm Seewasser + 40 oder 50 ccm $2^1/_2$-n. NaCl) infolge Wasserentziehung Cytolyse in den Eiern des Seeigels hervor. Hypertonische Lsgg. von geringerer Konzentration bringen im Ei ebenfalls toxische Wrkgg. (abnorme Furchung, Cytolyse) hervor, die sich aber erst deutlich geltend machen, wenn die Eier in normales Seewasser zurückgebracht werden. Diese treten aber nur dann hervor, wenn die hypertonische Lsg. freien Sauerstoff enthält, und werden aufgehoben (für eine Zeit wenigstens), wenn man den freien O aus der hypertonischen Lsg. verdrängt oder wenn man derselben etwas Cyankalium zusetzt. Geringe Mengen von Alkalien beschleunigen, geringe Mengen von SS. hemmen diese toxische Wrkg. der hypertonischen Lsg. Auch die Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigeleier durch hypertonische Lsgg. wird durch O-Entziehung oder durch Zusatz von Cyankalium zur Lsg. unmöglich gemacht. Diese (und andere) Tatsachen regen den Gedanken an, ob die Befruchtung (Entwicklungserregung) nicht der Hauptsache nach in einer Beschleunigung der Oxydationsprozesse im Ei besteht (vgl. S. 808). (PFLÜGERS Arch. **113**. 487—511. 9/8. Univ. of California. HERZSTEIN Research Lab.) RONA.

Gustav Schmidt, *Über die Resorption von Methylenblau durch das Darmepithel.* Durch Verss. des Vfs. wurde festgestellt, dafs nach Methylenblaufütterungen blaue Granula regelmäfsig in den Darmepithelzellen zwischen Kern und Saum in einer Gröfse von 0,5—2,7 μ zu beobachten sind, und zwar bei Winterfröschen 4 Stunden bis ca. 42 Tage nach der Fütterung. Die Konzentration des Methylenblaus in den Granulis kann mindestens 200 mal so grofs werden, als sie in den betreffenden dem Darm zugeführten Methylenblaulsgg. ist. Der Farbstoff kann bis zu einer Lsg. von 1:10000 verd. werden, und immer noch wird eine Färbung der Granula erzielt. Das Verblassen der blau gefärbten Granula in der frischen Epithelzelle geht wahrscheinlich mit dem Absterben der Zelle Hand in Hand. Von ein und demselben Granulum wird Fett und Methylenblau zugleich aufgenommen. (PFLÜGERS Arch. **113**. 512—28. 9/8. Leipzig. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Rothe, H. Wangnick u. A. Stutzer, *Neue vergleichende Untersuchungen über die natürliche und die künstliche Verdauung der Proteinstoffe.* Nach den vorliegenden Verss. an Kaninchen, die mit Weizenkleie, bezw. Wiesenheu gefüttert wurden, führte die natürliche und die künstliche Verdauung mit Magensaft zu den gleichen Ergebnissen. (J. f. Landw. **54**. 257—64. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

P. Salecker u. A. Stutzer, *Untersuchungen über eine durch verschiedene Einflüsse bewirkte Verminderung der Verdaulichkeit von Eiweifsstoffen.* 1. Die Einw. von Wärme. Bei 25° getrocknetes Hühnereiweifs, ebenso getrocknete Bierhefe und Lupinenmehl wurden bei 40, 60 u. 99° längere Zeit erwärmt, desgleichen bei 99° unter einer O_2-, bezw. Leuchtgasatmosphäre, u. endlich im Autoklaven erhitzt. Es wurde gefunden, dafs die der Einw. höherer Temperaturen ausgesetzten Eiweifsstoffe schwerer l. im Magensaft werden. Weitgehende Schlüsse liefsen sich nicht ziehen, doch ist aus den Unterss. zu entnehmen, dafs die verschiedenen Eiweifsstoffe sich in dieser Hinsicht recht ungleich verhalten.

2. Die verdauungshemmende Wrkg. des Torfes. Roher u. im Autoklaven gedämpfter *Torf* zeigte die Eigenschaft, N-haltige Stoffe des Magensaftes aufzunehmen und unl. zu machen. Analoge Ergebnisse wurden erhalten, wenn roher oder gedämpfter Torf, mit Lupinenmehl gemengt, der Einw. von Magensaft ausge-

setzt wurde. Die verdauungshemmende Eigenschaft konnte auch durch Ausziehen mit A. und Ä., durch Kochen mit NaOH und verd. H_2SO_4, durch Behandlung mit $KMnO_4$ oder mit Zn und HCl nicht beseitigt werden.

3. Die Einw. von Formaldehyd. Die ausgeführten Verss. bestätigen die Befunde von LEPIERRE (J. Pharm. Chim. **9**. 449; C. **99**. I. 990), daſs die Eiweiſsstoffe durch CH_2O wohl unl., aber nicht unverdaulich werden. (J. f. Landw. 54. 273—82. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

S. G. Hedin, *Weitere Beobachtungen der Zeitverhältnisse in der Wirkung von Trypsin.* Das vom Vf. gefundene Gesetz, daſs die tryptische Wrkg. nach Ablauf derselben Zahl von Trypsinzeiteinheiten dieselbe ist, d. h. die Wrkg. in all den Proben die gleiche war, bei welchen die Enzymmenge, mit der Zeit der Verdauung multipliziert, dieselbe war (Journ. of Physiology **32**. 468; C. **1905**. II. 561) konnte auch durch Best. des vom Kasein abgespaltenen Phosphors bestätigt werden. (Journ. of Physiology **34**. 370—71. 10/8. London. Lister Inst. of Preventive Medicine.) ROHA.

A. Loewy, *Zur Frage der Entgiftung der Mineralsäuren beim Kaninchen.* Die Angabe von WALTER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **7**), daſs Kaninchen, denen 0,9—1,0 g HCl pro Körperkilogramm beigebracht werden, an Säurevergiftung sterben, ist nur für die Mehrzahl der Tiere zutreffend, für eine Minderzahl — die aber groſs genug ist — gilt sie nicht, da hier selbst 1,0 g HCl pro Körperkilogramm keine deutliche Erkrankung, abgesehen von einer einige Stunden dauernden Änderung der Atmung, hervorruft. Hierdurch erklären sich auch die sich widersprechenden Angaben von EPPINGER (Wien. klin. Wchschr. Nr. 5. 1906) und von POHL und MÜNZER (S. 445). (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 336—37. 11/8. [16.7.] Berlin.) ROHA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Daniel Base, *Formaldehyddesinfektion. Bestimmung der Ausbeute an Formaldehyd, welche bei den verschiedenen Darstellungsmethoden des Gases zur Zimmerdesinfektion erhalten wird.* Ausgehend von der Voraussetzung, daſs die Menge des als Gas in der Luft eines Raumes vorhandenen Formaldehyds ein Maſs für die desinfizierende Wrkg. desselben sei, hat der Vf. nach mehreren Verff. einen Versuchsraum mit Formaldehyd angefüllt und die Luft desselben auf den Gehalt an Aldehyd untersucht. Zu diesem Zwecke lieſs er mittels eines Aspirators eine bestimmte Menge der Luft aus dem Raum durch Absorptionsgefäſse saugen, die mit KCN-Lsg. von bekanntem Gehalt gefüllt waren; das unveränderte KCN wurde mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. gefällt, worauf das in der Lsg. bleibende Ag mit Rhodankalium zurücktitriert wurde. Nebenher sind die Faktoren beobachtet worden, welche dieses Resultat beeinflussen können, es sind besonders, da der Raum nie völlig dicht abgeschlossen ist, die Zeit und die äuſsere Luftbewegung; Verluste durch Polymerisation konnten nicht festgestellt werden. Folgende Verff. wurden untersucht: 1. Bei der Einw. von Formalin auf kristallisiertes Kaliumpermanganat wird ein Teil des Aldehyds oxydiert, während die gröſsere Menge durch die Reaktionswärme vergast wird. Das Verf. ist leicht zu handhaben. Unter den Versuchsbedingungen des Vfs. wurden 35—37% der angewendeten Menge CH_2O in der Luft gefunden. Verdünnung des Formalins setzt die Ausbeute herab. — 2. Formalin wird mit Chlorcalcium und Glycerin im Autoklaven erhitzt, der Aldehyd strömt unter erhöhtem Druck in den Raum: 39—41%. — 3. Formalin wird aus einer Retorte in den Raum destilliert. 46—47%. — 4. Ausgespannte Tücher werden mit Formalin

getränkt. Bei diesem Verf. steigt der Formaldehydgehalt während einer langen Zeit an und hält sich dann lange auf 28—30%, so daſs die relativ kleinere Menge durch die längere Wirkungsdauer ausgeglichen wird. — 5. Die Lampe von KÜHN, in welcher Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert wird. Der Vf. hat davon abgesehen, vergleichende Messungen vorzunehmen, da der App. wegen seiner schwierigeren Handhabung, sowie der geringen Ausbeuten neben den anderen Verff. nicht in Betracht kommt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 964—93. 1/8. [9/6.] Baltimore. Univ. of Maryland.) FRANZ.

Clifford D. Holley, *Die Menge des in Nahrungsmitteln gebundenen Natriumsulfits als Grundlage für die Abschätzung der ursprünglich vorhandenen Menge.* Um den Einwendungen, daſs das zur Konservierung von Nahrungsmitteln verwendete Natriumsulfit einer völligen Oxydation unterliege, zu begegnen, hat der Vf. eine Reihe von Verss. angestellt, welche beweisen, daſs ca. 20—25% der gewöhnlich verwendeten Sulfitmenge sehr beständig sind. Multipliziert man also die in einem Nahrungsmittel gefundene Menge Sulfit mit 4, so findet man das Minimum der tatsächlich verwendeten Menge. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 993—97. 1/8. [4/4.] North Dakota. Agricultural College.) FRANZ.

W. I. Baragiola, *Chemische Untersuchungen an Moselweinen.* Der Vff. berichtet über die Ergebnisse einer regelmäſsigen analytischen Betriebskontrolle in einer groſsen Kellerei im Moselgebiet. An der Hand von analytischen Unterss. wird der Einfluſs der Umgärung auf die Zus. der Weine und die Verschiedenheit in der chemischen Zus. eines und desselben Weines im gleichen Fasse je nach der Tiefe der Probeentnahme dargetan. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **12**. 135—41. 15/7. [26/5.*] Traben-Trarbach.) FRANZ.

Pharmazeutische Chemie.

I. W. Brandel und **Edward Kremers**, *Perkolation.* Nach einer kurzen Erörterung über die Bedeutung des Wortes „perkolieren" geben die Vff. einen geschichtlichen Überblick über die Entw. des Perkolationsverf., beginnend mit der RÉALschen Presse. (Pharmaceut. Review **24**. 200—4. Juli.) DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Argentum carbonicum.* Vf. erhielt zwei Modifikationen, ein wasserunlösliches Arg. carb. insolubil. G. I, u. eine wss. Solution Arg. carb. solubil. resis G. II. Ersteres ist ein dichtes, schweres, kreidiges, geschmackloses, fast weiſses, bei unvollständigem Lichtabschluſs gelbstichiges Pulver. Im Sonnenlicht dunkelt es tief kaffeebraun nach. Mit W. zum Kochen erhitzt, entwickelt es reichlich CO_2, ohne daſs es sich merklich löst. Es dürfte für Argentamin, Argonin etc. Ersatzdienste leisten. — Das 2. Präparat ist eine wss. Lsg. mit ca. 0,025 g Ag in $^1/_{10}$ l. In blauer Glasflasche wird dasselbe nicht geschwärzt. Für Injektionen u. überall dort, wo andere Ag-Präparate unangenehme Nebenwrkgg. äuſsern, dürfte es indikativ sein. (Pharm. Post **39**. 433. 8/7. [Juni.] Raitz b. Brünn.) BLOCH.

G. Baudran, *Vom Tuberkulinin stammendes Heilprodukt, kristallisiertes Tuberkelgift.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 657; C. **1906**. I. 1281.) Auf ähnliche Weise wie beim Ergotinin konnte auf 100 g Bacillen 0,06—0,1 g kristallinisches Prod. (*Tuberkulinin*) — feine, mikr. Nadeln oder blumenkohlartige Formen, je nach dem Lösungsmittel: A., Ä., Chlf. — erhalten werden. Ohne Wrkg. auf Lakmus; verhält sich wie eine schwache Base. Die Salze mit Mineralsäuren sind wl. in W.,

H_2SO_4 zu einer ath. Lsg. gibt Rotfärbung, die in der Folge violett wird. Aus dem *Tuberkulinin* konnte wie bei den pflanzlichen Alkaloiden (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 1000; **140**. 884; C. **1905**. I. 263 u. 1266) durch Behandlung mit Permanganat ein antitoxisches und heilend wirkendes Präparat gewonnen werden (cf. Original). (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 305—7. [30/7.*].) RONA.

Ebert und **Meincke**, *Sulfopyrin*. ZERNIK hat kürzlich (Apoth.-Ztg. **21**. 549) auf Grund seiner Unterss. dem Sulfopyrin den Charakter einer chemischen Verb. abgesprochen und dasselbe als ein Gemisch erklärt. Demgegenüber halten Vff. ihre Behauptung, daſs es sich beim Sulfopyrin, wenn auch nicht um ein Salz, so doch um eine freilich leicht dissociierende chemische Verb. von Antipyrin u. Sulfanilsäure handele, die auch in molekularem Verhältnis darstellbar sei, aufrecht. (Apoth.-Ztg. **21**. 579—80. 14/7.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Sulfopyrin*. Vf. hält den Ausführungen von EBERT und MEINCKE (s. vorst. Ref.) gegenüber seine durch experimentelle Verss. gestützte Behauptung aufrecht, wonach Sulfopyrin nicht das Antipyrinsalz der Sulfanilsäure, sondern ein Gemisch aus rund 86,5 Tln. Antipyrin und 13,5 Tln. Sulfanilsäure ist. (Apoth.-Ztg. **21**. 598. 21/7. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über Migränin Höchst und einige seiner Ersatzpräparate*. Vf. hat die dem Migränin nachgebildeten Heilmittel in Eigenschaften und Zus. mit dem Höchster Migränin verglichen u. die Analysenresultate sämtlicher Präparate tabellarisch zusammengestellt.

Zur quantitativen Best. des Antipyrins im Migränin bediente sich der Vf. in gleicher Weise wie die Höchster Farbwerke der BOUGAULTschen Methode (Journ. de Pharm. et Chim. [6] **7**. 161; C. **98**. I. 858), dieselbe jedoch dahin modifizierend, daſs er seine Jodlsg. nicht gegen eine $1^0/_{00}$-n., sondern gegen eine weit schwächere Antipyrinlsg. (1 : 250) einstellte. Vf. tadelt an der HOFMANNschen Methode zur Best. des Migränins, daſs die Fällung des Antipyrins mit Merkurinitrat als Doppelverb. $C_{11}H_{12}N_2O \cdot (NO_3)_2Hg$ keine vollständige sei, daſs ferner auch das Ausschütteln des Kaffeïns mit den praktisch anwendbaren Mengen Chlf. aus einer wss. Lsg. keine quantitativ genaue Ausbeute liefere.

Die Analysenresultate der verschiedenen untersuchten Präparate u. des Migränins selbst ergeben die Tatsache, daſs keine stöchiometrischen Verbindungsverhältnisse vorliegen, daſs also weder von einem Kaffeïncitrat, noch von einem Antipyrincitrat die Rede sein könne, was auch HOFMANN schon zur Genüge nachgewiesen hatte. Migränin und seine vielen Ersatzpräparate bleiben also vom chemischen Standpunkte aus immer nur ein mechanisches Gemenge von Antipyrin, Kaffeïn u. Citronensäure. In der zum Schluſs seiner Ausführungen gegebenen tabellarischen Übersicht des Migränins und der 12 gleichzeitig analysierten Ersatzpräparate verzeichnet der Vf. ein Schwanken des F. zwischen 90—109°, einen Prozentgehalt von 85,74—93,89 Antipyrin, von 5,66—9,09 Kaffeïn und von 0,029—5,53 Citronensäure. (Apoth.-Ztg. **21**. 673. 11/8. 686. 15/8.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

C. Ulpiani und **M. Cingolani**, *Über die Gärung von Guanin*. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 73—79. — C. **1906**. I. 694.) ROTH-Cöthen.

J. F. Breazeale, *Das Verhältnis des Natriums zum Kalium im Boden und in*

Nährsalzlösungen. Läfst man Keimlinge in Nährsalzlsgg. wachsen, denen ein für die Entw. der Pflanze wichtiger Bestandteil (Phosphat, Nitrat, K) fehlt, so ruft man in der Pflanze ein starkes Bedürfnis für diesen Stoff hervor, was daraus hervorgeht, dafs die Pflanze, in eine vollständige Nährlsg. gebracht, besonders diesen Stoff in gröfseren Mengen aufnimmt. Diese Feststellung erfolgt durch Analyse der Nährlsg., nachdem die Pflanze längere Zeit darin gewachsen war. Die gleichzeitig festgestellte Transpiration (Menge des aus der Nährlsg. von der Pflanze aufgenommenen Wassers) kann als Mafs für die Entw. der Pflanze dienen; es zeigt sich, dafs bei Mangel an einem wichtigen Nährstoff die Transpiration bedeutend kleinere Werte besitzt. Eine Sonderstellung nimmt das Na ein. Mangel an Na erweckt starken K-Bedarf, so dafs es scheint, als ob das Na, das in der ersten Zeit von den Pflanzen nur wenig aufgenommen wird, die K-Aufnahme beeinflufst. Ebenso steigert Na die Gröfse der Transpiration und damit die Stärke des Wachstums nur, wenn K in ausreichender Menge vorhanden ist. Diese Verss. wurden mit Weizensämlingen angestellt. Verss. mit Rettichen, die in der ersten Phase in präparierten Böden wuchsen, ergaben dasselbe Resultat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1013—25. 1/8. [12/5.] Washington. D. C. Departm. of Agriculture.) FRANZ.

C. v. Seelhorst, *Weiterer Beitrag zu der Frage des Einflusses der Strohdüngung auf die Ernten.* (Vergl. J. f. Landw. **52**. 163 und 172; C. **1904**. I. 1616.) Weitere Verss., bei denen auch die Nachwirkung kontrolliert und die N-Ernten bestimmt wurden, haben ergeben: Durch den Häckselzusatz trat, wenn nicht mit Chilesalpeter gedüngt war, bei Kasten- wie bei Topfverss. stets eine Ernteverminderung ein, relativ gering bei den fruchtbaren, stärker bei den ärmeren Bodenarten. War mit Chilesalpeter gedüngt, so wirkte der Häcksel auf den fruchtbaren Böden nutzbringend, auf den ärmeren Böden teils schädlich, teils nützlich. Häcksel, bezw. strohiger *Stallmist* wird daher je nach der Bodenart verschieden wirken. Die N-Ernten sind stets mit einer unwesentlichen Ausnahme durch die Häckseldüngung geschädigt. Nur auf magerem Sand wurden Schädigungen durch den Häcksel auch im 2. und 3. Jahre beobachtet, auf den anderen Böden wurde der im 1. Jahre erfolgte Ausfall zum gröfseren oder geringeren Teil wieder gedeckt. (J. f. Landw. **54**. 283—300. 13/8. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

Bachmann, *Weitere Ergebnisse von Düngungsversuchen mit Agrikulturphosphat.* In Fortsetzung früherer Arbeiten berichtet Vf. über einige vergleichende Düngungsverss., bei denen sich im allgemeinen gezeigt hat, dafs das amorphe *Rohphosphat* (Agrikulturphosphat) in der ertragssteigernden Wrkg. dem Thomasmehl auch in der Nachwirkung nahezu gleich kam oder nur um einiges zurückblieb, während das kristallinische Phosphat (Apatitphosphat) schlechter wirkte. (J. f. Landw. **54**. 301 bis 307. 13/8. Apenrade.) MACH.

Klein, *Fütterungsversuch mit Kokosöl-Emulsion in Magermilch bei Ferkeln.* Das zur Herst. von Magermilch-Fettemulsion bestimmte *Butterin*, das aus Kleber, Stärke und Gummi bestehen soll und von JAKOB PETERS Nachf., Düsseldorf, hergestellt wird, vermag die Entmischung einer aus Kokosfett und W. von 40—50° hergestellten Emulsion länger als 24 Stdn. zu verhindern. Verss. bei Ferkeln, denen neben Gerste an Stelle von Magermilch eine mit Kokosfettemulsion versetzte *Milch* (bis 25 g Fett auf 1 l) gegeben wurde, zeigten eine auffällig bessere Wrkg. der Fettration, die trotz der erhöhten Futterkosten einen höheren Preisgewinn herbeiführte. (Milch-Ztg. **35**. 373—74. 11/8. Proskau. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Herbette, *Beitrag zur Kenntnis des Isomorphismus.* Wasserfreies *Thalliumtartrat*, $C_4H_4O_6Tl_2$. Läfst man eine Lsg., welche in 60 ccm ungefähr 100 g von dem Salz enthält, gelinde kochen, kühlt dann plötzlich, ohne dafs Kristallisation eintreten darf, ab und impft bei 15—20° mit reinem, hexagonalem Tartrat, das vorher auf 100—110° erwärmt wurde, so erhält man neben zwei monoklinen eine neue rhomboedrische Modifikation in guten Kristallen, a : c = 1 : 1,8534, D. 4,8, einachsig positiv, rechtsdrehend (bei 1 mm Plattenstärke = —43,3°). Mit dem Rb-Tartrat herrscht vollkommener Isomorphismus, aus Lsgg. beider Salze wurden Mischkristalle erhalten. — Das wasserfreie *Bleitartrat* ist rhombisch-hemiédrisch (0,9429 : 1 : 0,9021). — Wasserhaltiges *Thalliumtartrat*, $2C_4H_4O_6Tl_2,H_2O$, war bis jetzt blofs in einer dem monoklinen K-Tartrat wenig ähnlichen, gleichfalls monoklinen Form bekannt. Vf. erhielt eine neue Form, indem er die kons. Lsg. mit dem K-Tartrat impfte. Dieselbe ist rhombisch (3,1056 : 1 : 3,9407) und optisch-negativ, mufs aber trotzdem als dem K-Tartrat völlig isomorph gelten, da sie mit diesem in ganz beliebigen Verhältnissen kristallisiert, u. sich in den Mischkristallen die geometrischen und optischen Eigenschaften schrittweise ändern. Diese Änderung läuft aber nicht der chemischen Zus. parallel, sondern führt über Formen, deren Eigenschaften sich nicht aus denen der Endglieder ergeben. — Über das K-Nitrat und -Chlorat ist bereits (S. 589) berichtet worden. — Aus dem Gemisch der Lsgg. von Bariumchlorür und -bromür erhielt Vf. eine neue Form P, welche 25—60% Bariumbromür enthielt und dementsprechend sich allmählich ändernde Winkel aufwies. Sie ist monoklin, chlorürreich mit 1,6836 : 1 : 1,5890, β = 89° 32′, chlorürarm mit 1,7104 : 1 : 1,6240, β = 89° 50′ 30″. Nach (001) vollkommene Spaltbarkeit. Der Übergang vom Chlorür zu der Form P liefs sich beobachten, nicht aber derjenige von P zum Bromür. — In Bezug auf den Isomorphismus werden folgende Schlüsse gezogen: Isomorphismus ist bei verschiedenen Kristallsystemen angehörigen Körpern möglich. — Die kristallographischen und optischen Eigenschaften der Mischkristalle können von denen der sich gemischt habenden Körper abweichen. — Ist von einem dimorphen Körper eine Form mit einer solchen eines zweiten Körpers isomorph, so braucht beim zweiten kein Analogon für die zweite Form des ersten Körpers zu existieren. — Das wasserhaltige Bariumbromür ist dem Chlorür nicht isomorph, die von ihnen gebildeten Mischkristalle besitzen entweder die Form des Chlorürs oder die des Bromürs oder endlich eine dritte, vollkommen neue Form. — Sowohl durch steigende Temperatur, wie durch sich ändernde chemische Zus. werden Änderungen hervorgebracht, die entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufen. In letzterem Falle kann der eine Typus sich auf dem andern gesetzmäfsig auflagern und selbst zum Teil dessen Struktur reproduzieren. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 97—190. April. Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.) HAZARD.

E. T. Allen, *Mineralanalysen. Steinsalz* von Salton, Californien, besteht aus 94,54 NaCl, 0,31 KCl, 3,53 Na_2SO_4, 0,79 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 0,14 H_2O, 0,50 Unl. — *Orthoklas* von Mitchell Co., N. C., enthält 65,09 SiO_2, 18,95 Al_2O_3, 0,36 Fe_2O_3 + FeO, 0,42 CaO, 2,29 Na_2O, 12,95 K_2O. (U. S. Geol. Survey, Bulletin **220**; Z. f. Kristall. **42**. 307—8. 14/8. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

J. P. Rowe, *Barytknollen und Gipskristalle von Montana.* Radialfaserige Knollen von Baryt kommen am Cabin Creek, Custer Co., vor, sind 5—10 cm lang, 3 bis 7 cm dick und haben nach JONES die Zus. 1. — Die *Selenit*kristalle südlich von Wiboux am Beaver Creek haben nach JONES die Zus. 2.

	CaO	BaO	SO_3	H_2O	Summe
1.	—	65,60	34,32	—	99,92
2.	32,86	—	46,95	20,02	99,83.

(American Geologist **33**. 198—99; Z f. Kristall. **42**. 301—2. 14/8. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

P. Carles, *Die Flufsspatkristalle von Néris-les-Bains.* Vf. fand in den Wässern neben reichlichem Natriumsulfat nicht weniger reichliche Alkalidicarbonate und konnte schliefslich auch Fluorüre nachweisen. Er meint, dafs die ursprünglich reine Dicarbonatquelle mit CO_2 im Überschufs auf ihrem Laufe eine Bank mit Flufsspat und Kieselfluorbariumgestein passiert, hier lösend gewirkt u. das Gelöste auf Spalten oder in taschenartigen Erweiterungen infolge von Abkühlung u. CO_2-Verlust abgesetzt hätte. Auf diese Weise sei das Vorkommen von Flufsspatfragmenten und -geoden in der dortigen Gegend zu erklären. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 108—10. 1/8.)
HAZARD.

A. S. Eakle und **W. T. Sharwood**, *Lumineszierende Zinkblende.* Zinkblende mit starker Tribolumineszenz wurde in Mariposa Co., Californien, gefunden. Das Erz ist hauptsächlich eine Mischung von weifsem Baryt und brauner Zinkblende mit wenig Pb-, Sb- und Cu-Sulfiden. (Eng. and Min. Journ. **77**. 1000; Z. f. Kristall. **42**. 306. 14/8. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

L. Ouvrard, *Über die Borostannate der Erdalkalien; Darstellung des Nordenskiöldins.* Am besten zur Gewinnung des Calciumborostannats erwies sich die Mischung des ungefähr der Formel $CaO \cdot 2B_2O_3$ entsprechenden Calciumborats mit einer unzureichenden Quantität von Zinndioxyd (erhalten durch Calcination der Metazinnsäure) in einer Platinwanne. Wurde diese Wanne in einer Porzellanröhre bei durchstreichendem Chlorwasserstoffgas $^3/_4$ Stdn. zur Rotglut erhitzt, so resultierte eine undurchsichtige Schmelze, bedeckt von augenscheinlich hexagonalen Lamellen, die sich manchmal an den oberen Teilen der Wanne isoliert angesiedelt hatten. Diese farblosen, durchsichtigen, schwer schmelzbaren und durch HCl schwer angreifbaren Lamellen entsprechen der Formel $B_2O_3 \cdot SnO_2 \cdot CaO$. Bessere Kristalle erhält man, wenn man in trockener Luft Dämpfe von Zinntetrachlorür über in einer Platinwanne lebhaft rotglühendes Calciumborat streichen läfst. Die hierbei erhaltenen Kristalle gleichen nach SCHULTEN vollkommen dem natürlichen Vorkommnis, doch sind sie natürlich frei von Zr, haben keinen Glühverlust u. D^{15}. 4,8 gegenüber 4,2 des Nordenskiöldins. Das gleiche Verf. läfst sich bei den Sr- u. Ba-Boraten anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 315—17. [6/8.*].)
HAZARD.

G. T. Prior, *Über den Teallit, ein neues Bleisulfostannat aus Bolivien und dessen Beziehungen zu Franckeit und Cylindrit.* Bezüglich des Teallits vergl. Bull. Soc. franç. Minéral. **27**. 280—81; C. **1905**. I. 1572. — *Franckeit* von Poopó, Bolivien, ist kristallographisch dem Teallit ähnlich, jedoch tetragonal, Formel wahrscheinlich $3PbSnS_2 + Pb_2FeSb_2S_6$. Zuverlässigste Analyse 1. — *Cylindrit* von Poobó, Formel wahrscheinlich $3PbSnS_2 + SnFeSb_2S_6$. Analyse 2.

	Pb	Fe	Zn	Ag	Sn	Sb	S	Summe	D.
1.	46,23	2,69	0,57	0,97	17,05	11,56	21,12	100,19	5,88
2.	35,24	2,81	—	0,50	25,65	12,31	23,83	100,34	5,46.

(Mineralogical Magazine **14**. 21—27; Z. f. Kristall. **42**. 310—12. 14/8. Referent BOWMAN.)
ETZOLD.

P. Zemiattschenski, *Silicomagnesiofluorit, ein neues Mineral von Luppiko in Finnland.* Ein mehrere kg schwerer Block in den Bergwerksabfällen von Luppiko bei Pitkäranta bestand aus radialstrahligen, meist halbkugeligen Aggregaten des neuen Minerals, das sich augenscheinlich auf Serpentin befindet. Es ist aschgrau, licht grünlich oder bläulich, seidenglänzend. Härte 2,5, D^{20}. 2,9125, schwache positive Doppelbrechung, leichte Schmelzbarkeit vor dem Lötrohr und Löslichkeit in SS., F. 962°. Aus der unten angegebenen Analyse folgt als einfachste Konstitutionsformel $2(R^{II}SiO_3)\cdot 5R^{II}F_2\cdot H_2O$, da aber das Wasser als Hydroxyl zugegen zu sein scheint, hält Vf. folgende Formel für zulässig: $Mg(HO)F\cdot MgSiO_3\cdot Ca(HO)F\cdot CaSiO_3F_2\cdot 2CaF_2\cdot MgF_2$.

SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	H_2O	F
19,857	38,476	18,272	2,303	0,062	0,273	5,895	31,011.

Nach Elementen wird angegeben:

Si	Ca	Mg	Fe	Mn	H	F	SO_3	O (a. d. Diff.)
9,337	27,538	11,028	1,611	0,017	0,335	31,011	0,273	18,850

Mn und ein Teil des Fe ist mechanische Beimengung, ebenso wohl auch SO_3. (Z. f. Kristall. **42**. 209—13. 14/8. St. Petersburg.) ETZOLD.

W. Ramsay, *Thorianit aus Ceylon.* Der von DUNSTAN (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 253—65; C. **1905**. II. 568) beschriebene Thorianit liefert 3,5 ccm Helium pro Gramm, wenn er für sich erhitzt wird, resp. 9,5 ccm durch Schmelzen mit $HKSO_4$. (Nature **69**. 533; Z. f. Kristall. **42**. 320. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. H. Westergård, *Über Klinozoisit von der Goslerwand bei Prägraten.* Der Klinozoisit ist nach WEINSCHENK eisenfreier Epidot u. hat nach Vf. die Konstanten 1,5853 : 1 : 1,8117, $\beta = 64° 30' 24''$ bei D. 3,344. Epidot vom Sulzbachtal hat dagegen nach BÜCKING 1,5807 : 1 : 1,8057, $\beta = 64° 36'$ bei D. 3,451. Aus der Berechnung der Äquivalentvolumina u. der topischen Parameter wird nun geschlossen, daſs die Zunahme von Eisenoxyd eine allseitige Erweiterung der Dimensionen der Kristallstruktur zur Folge hat. (Z. f. Kristall. **42**. 279—80. 14/8. Lund.) ETZOLD.

R. J. Moss, *Über den Zustand des Heliums in der Pechblende.* Aus Vers. über die Entw. von Gas beim Mahlen von Joachimsthaler Pechblende im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur schlieſst Vf., daſs das Helium in Höhlungen enthalten ist mit W., CO_2, N und Spuren von O. Eine Probe enthielt auch H. Das durch Mahlen entwickelte Helium bildet etwa 1,11—1,17 % des ganzen beim Schmelzen mit $HKSO_4$ frei werdenden Heliumgehaltes. (Trans. Roy. Dublin Soc. [2] **8**. 153—60; Z. f. Kristall. **42**. 318. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

F. von Firks, *Über einige Erzlagerstätten der Provinz Almeria in Spanien.* (Fortsetzung von S. 153.) Kurze geologische Beschreibung der silberreichen *Bleiglansgänge* u. *Eisenspatvorkommen* der Sierra Almagrera u. der Silber- u. Eisenerze von Herrerias. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 233—36. 11/7.) ETZOLD.

Arthur Dieseldorff, *Über die brasilianischen Monazitsandlagerstätten.* Angaben über Verteilung, Ausdehnung u. Ausbeutung der brasilianischen Monazitsandlagerstätten, besonders über die Export- und die komplizierten Zollverhältnisse. (Die Chem. Ind. **29**. 411—14. August. Hamburg.) BLOCH.

S. Weidman, *Das Vorkommen von Fayalit in gewissen Massengesteinen von*

Zentralwisconsin. Fayalit kommt als ursprünglicher Gemengteil in Amphibolgranit, Quarzsyenit und Nephelingesteinen in der Nähe von Wausau vor. LEHNER fand 33,77 SiO_2, 0,23 Fe_2O_3, 62,09 FeO, 3,91 Unbestimmtes. (Journ. Geol. **12**. 51—61; Z. f. Kristall. **42**. 306. 14/8. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

J. H. L. Vogt, *Über Manganwiesenerz und über das Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in den See- und Wiesenerzen.* Bei Glitrevand in Lier (40 km westl. von Kristiania) lagert in kleinen, morastigen Tälern des dortigen Quarzporphyrgebietes auf Grundmoräne und unter einer Torfdecke Wiesenerz. Dasselbe ist im frischen Zustande so wasserhaltig, daſs 1 cbm nur 0,59 t wasserfreies Manganoxyd meist MnO_2 mit wenig SiO_2, Fe_2O_3 etc.) enthält. Auf den Talsohlen liegt fast reiner Manganocker, nach den Felswänden hin aber erscheint eine Wechsellagerung von solchem mit mehr oder weniger tonigem Eisenocker. Häute und Trümer von Fe- u. Mn-Oxyden durchziehen in groſser Menge auch den Quarzporphyr, der nach BUGGE 0,032% MnO u. 1,34% Fe_2O_3 enthält. Ähnliche Vorkommnisse sind noch von anderen Stellen Norwegens, aus den Vereinigten Staaten, aus Neu-Schottland, Neu-Braunschweig und dem Amazonasgebiet bekannt. Die damit angestellten Analysen bilden eine Reihe, in der sich das Verhältnis Fe : Mn von 95,9 : 4,1 ganz allmählich in 3,6 : 96,4 umkehrt. Wenn man an die ganze Erdkruste denkt, so kommen auf 1 Mn etwa 50—60 Fe, in den Wiesenerzen reichert sich Mn so an, daſs auf 1 Mn nur 25—50, ja nur etwa 10 Fe zu rechnen sind. Das mag darin begründet sein, daſs das Eisen hauptsächlich in schwer verwitternden oxydischen Erzen (Magnetit, Titanomagnetit, Eisenglanz, Ilmenit) sitzt, während das Mn in Silikaten so enthalten ist, daſs in denselben auf 1 Mn etwa 30 Fe kommen. Titan führen die Gesteine zwar fünfmal soviel als Mn, es geht aber nur schwierig in Lsg., so daſs es in hydrochemischen Lagerstätten keine Rolle spielen kann. Teils wegen überhaupt sparsamen Auftretens, teils aber wegen abweichenden chemischen Verhaltens fehlen auch Ni, Sn, Zn, Pb, Cu, V, Mo, U in jenen Erzen, nur Co besitzt die gleiche oxydische Ausfällung wie Mn, daher die Verb. Kobaltmanganerz (Asbolan), welche mehrorts wiesenerzähnlich auftritt. Zu der wirtschaftlich wichtigsten sedimentären, also genetisch nach Art der See- u. Wiesenerze aufzufassenden Gruppe der Manganerzlagerstätten gehören die tertiären russischen (Kutais, Nicopol), welche etwa die halbe Weltproduktion (ca. 500000 t) liefern, ferner die miocänen indischen u. wohl auch die präcambrischen Lager in Brasilien. Bei der neutralen und reduzierenden Ausfällung werden $FeCO_3$ u. $MnCO_3$ annähernd gleichzeitig und in gleicher Menge niedergeschlagen, bei der oxydischen Ausfällung aber findet eine Trennung statt. Zunächst scheiden sich hauptsächlich Eisen als Oxyd u. Hydroxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure, wenig Mn, Ca u. Mg, sowie der beigemengte Schlamm ab, dann folgt als Oxyd oder Hyperoxyd das Mn, schliefslich vielleicht die Carbonate von Ca und Mg. Für diese Folge werden verschiedene Beispiele angeführt und besprochen, auch wird gezeigt, daſs dadurch die Mn-Lagerstätten reicher an selteneren Metallen sind, als die entsprechenden Fe-Lager. Sehr häufig sind die Mn-Lagerstätten durch Lateralsekretion aus benachbartem Granit, Quarzporphyr etc. entstanden. Dieses Gebundensein an saure Eruptivgesteine erklärt sich wohl damit, daſs in denselben Mn : Fe = 1 : 50, in den basischen aber 1 : 150 ist. Die relativ höhere Mn-Menge, verbunden mit deren gröſserer Löslichkeit, wird demnach bei der Verwitterung von Graniten etc. zum Schluſs eher Absätze mit relativ hohem Mn- u. niedrigem Fe-Gehalt zu liefern vermögen als bei den basischen Gesteinen. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 217—33. 11/7. Kristiania.) ETZOLD.

Aristide Rosati, *Mikroskopisches Studium einiger Felsen vom westlichen Ligurien.* Vf. beschreibt zunächst einige *Amphibolite*, dann glimmerartige, kieselige u. chlori-

tische *Gesteine*, die makro- und mikroskopisch auf ihre Bestandteile und ihre Einschlüsse untersucht wurden. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 9—17. 1/7. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. W. Judd, *Über die Zusammensetzung der Gesteine von Funafuti in Bezug auf die Theorien der Dolomitbildung.* Durch die 343 m tiefe Bohrung auf der Koralleninsel wurden Gesteinsproben gefördert, die fast frei von unl. Resten (<0,13%), P_2O_5 (<0,2%) und organischem Material (<1% an der Oberfläche, von 15 m ab fehlend) waren. Es handelt sich also um $CaCO_3$ mit schwankenden Mengen von $MgCO_3$. Von letzteren sind gewöhnlich 1—5%, zwischen 5 und 8 m 16,4%, vorhanden, bei 196—203 m aber steigt das $MgCO_3$ auf 40% und bleibt dann konstant bis 343 m. Die Zunahme zwischen 5 u. 8 m rührt von der Auslaugung des ziemlich ll. $CaCO_3$ aus den Korallen und Kalkalgen (Lithothamnion, Halimeda) her. Unterhalb 196 m wird das Gestein derb und kreideähnlich unter Zunahme von $MgCO_3$, besteht aber aus den gleichen Korallen und Algen wie oben. Diese Zunahme, sowie die B. von Dolomitkristallen ist wohl dem Ersatz des $CaCO_3$ durch $MgCO_3$ (aus den Mg-Salzen des Meereswassers) und Absonderung desselben um die früheren $MgCO_3$-Kerne zuzuschreiben. (Royal Society, Report of the Funafuti Committee **1904**. 362—89; Z. f. Kristall. **42**. 313. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Henry S. Washington, *Der Syenit des Plauenschen Grundes.* Durch drei Analysen wurde die auffallende chemische Gleichförmigkeit des Gesteins konstatiert. Auf Grund der unten folgenden Durchschnittszahlen besteht das Gestein bei D^{25}. 2,73 nach Volumenprozenten aus 11,50 Quarz, 67,58 Natronorthoklas, 2,90 Oligoklas, 14,26 Hornblende, 1,38 Magnetit, 1,55 Titanit, 0,83 Apatit, es ist demnach als Hornblende-Granomonzonose aufzufassen, für die wegen der typischen Wichtigkeit der besondere Name „Plauensche Monzonose" vorgeschlagen wird. Die früheren Analysen waren teils unvollständig, teils ungenau.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	TiO_2	P_2O_5	BaO
60,60	16,79	2,77	2,17	2,14	4,47	4,40	4,57	0,86	0,90	0,28	0,15.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 129—35. August. Locust, N.-J.) ETZOLD.

F. N. Guild, *Bemerkungen über einige mexikanische Eruptivgesteine.* Junger Hypersthenandesit vom Popocatepetl hat die chemische Zus. 1, die mineralische 1a., älterer die chemische Zus. 2, die mineralische 2b. Hornblendeandesit vom Colima de Chapultepec ergab entsprechend 3 und 3b., Basalt von El Salto de San Anton 4 und 4a.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O (über 110)
1.	62,51	16,62	1,12	3,75	3,30	5,10	4,28	1,86	0,53
2.	58,07	15,83	2,97	3,89	5,56	6,70	3,89	1,73	0,23
3.	62,89	16,42	2,64	2,24	2,50	4,77	4,07	2,15	1,00
4.	51,56	15,24	2,73	5,99	8,30	7,67	3,74	1.25	0,16

	H_2O (unter 110)	TiO_2	P_2O_5	Cr_2O_3	MnO	SrO	BaO	Li_2O
1.	0,15	1,02	0,23	0,015	0,10	0,03	0,14	Sp.
2.	0,18	1,27	0,29	0,01	0,06	0,04	0,07	Sp.
3.	0,55	0,83	0,20	0,01	0,08	0,03	0,07	Sp.
4.	0,15	1,81	0,47	0,005	0,15	0,05	0,07	Sp.

	Quarz	Orthoklas	Albit	Anorthit	Diopsid	Hypersthen	Olivin	Magnetit	Ilmenit	Apatit	Rest
1a.	13,98	11,12	36,16	20,57	3,27	10,90	—	1,86	1,82	0,31	0,86
2a.	8,88	10,01	32,49	20,85	8,58	12,51	—	4,18	2,28	0,62	0,59
3a.	17,52	12,79	34,58	20,02	2,18	5,93	—	3,71	1,50	0,30	1,74
4a.	—	11,12	31,44	19,18	12,17	6,81	10,15	3,94	3,34	1,24	0,43.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 159—75. August. Univ. of Arizona.) ETZOLD.

D. Negreanu, *Die Leitungswiderstände der natürlichen Mineralwässer, ihr Variationskoeffizient mit der Temperatur und die Unterscheidung natürlicher und künstlicher Mineralwässer.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 257—58. [23/7.*]. — C. **1906**. I. 1458.) HAZARD.

Ph. Glangeaud, *Das Auffangen der vulkanischen Kohlensäure in der Auvergne. Die Giftquelle von Montpensier.* An zahlreichen Stellen sind auf nach NO. verlaufenden Spalten teils Säuerlinge, teils Kohlensäureexhalationen bekannt. Letztere wirken vergiftend auf die Vegetation u. verraten sich dadurch. Mit einer in einer Höhlung entspringenden Quelle aber bei Montpensier tritt so viel CO_2 zutage, daſs Tiere und Menschen, die dort Zuflucht suchen, getötet werden. In neuester Zeit sucht man die reine entweichende CO_2 (ca. 500000 l pro Tag) aufzufangen und zu verflüssigen, wie es in der Eifel und in Westfalen geschieht. Mehrere der Quellen entspringen in tiefen Höhlungen, welche teilweise mit einer Art Löſs ausgefüllt sind. In diesem hat man von oben nach unten Säugetierreste, Vasen und Skelette der Römerzeit und schlieſslich Mamutreste gefunden. Vf. vermutet, daſs damit die Giftwirkung der Quellen in schon alten Zeiten bewiesen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 255—57. [23/7.*].) HAZARD.

J. O. Arnold u. A. Mc William, *Über das Vorkommen der Widmannstättenschen Figuren in Gußstahl.* Kleine Stahlgußproben, deren C-Gehalt in der Nähe des Halbsättigungspunktes (0,45%) liegt, zeigen fast ausnahmslos nach dem Ätzen Widmannstättensche Figuren der gewöhnlichen dreieckigen Gestalt. Diese bestehen aus einem Netzwerk von blassem Ferrit (fast reinem Eisen), das in den Maschen dunklere Perlitflecke, welche dem Kamazit und Taenit der Meteorite sehr ähnlich sind, enthält. Eine Stahlprobe mit 0,39% Fe zeigt Ferrit, der fast reines Eisen ist, und Perlit von der Zus. $21\,Fe + Fe_3C$. Nach dem Ausglühen ist die Struktur gröber geworden unter Verschwinden der Figuren infolge einer Umlagerung des Ferrits und Perlits. Dieser Umlagerung entsprechend wird zugleich die anfangs spröde Probe zähe. Das Vorkommen der Widmannstättenschen Figuren in den aus dem Boden gegrabenen Eisenmassen bildet daher nur einen zweifelhaften Beweis des meteorischen Ursprungs der letzteren. Gröſsere Guſsproben zeigen gewöhnlich keine Figuren, weil die langsame Abkühlung denselben Erfolg hat wie das Ausglühen. (Nature **71**. 32; Z. f. Kristall. **42**. 320. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

P. D. Quensel, *Untersuchungen an Aschen, Bomben und Laven des Ausbruches des Vesuvs 1906.* Die Aschen zerfallen in untere schwarzgraue (östliche u. nördliche Seite des Vulkans), rötliche (Nordwest- und Westseite) und obere lichtgraue, gleichmäſsig verteilte. Alle 3 Arten haben einen groben, sandigen Teil (Augit- u. Leucitsplitter, opakes, hellbraunes bis schwarzes Glas, wenig Magnetit und Olivin,

kein Feldspat) gemein, der andere feine Teil bestimmt augenscheinlich durch den Oxydationszustand des Eisens bei jeder Art die Farbe und besteht neben Glas besonders aus Leucit- und Feldspat- sowie spärlichen Augitsplittern. An l. Salzen wurden 1,45% ermittelt, darunter über 0,5% Gips, dessen Menge mit der Entfernung noch zu wachsen scheint. Das spärliche Ammoniak (0,058%) rührt vielleicht von freiem N her, der in den unteren Teilen der Ströme reichliche Salmiak aber von verbrannten organ. Substanzen. Die Sublimationskrusten bestanden aus NH_4Cl, KCl, NaCl, Sulfaten und $FeCl_3$, F konnte nicht nachgewiesen werden. Unter den Bomben sind solche von Biotit und Olivin spärlich, eine enthielt reichlich in der Grundmasse sowohl wie in den Ausscheidungen Melilith. Die zuerst ausgeflossene Lava (Oratorio) weist dichte, schwarze Grundmasse mit zahlreichen, grofsen Augiten u. Leuciten auf, in der später ausgeflossenen (Cognoli) mit blaugrauer Grundmasse herrschen die Leucite vor den Augiten stark vor und erreichen bis 10 mm Gröfse. Die erste Lava dürfte die basischere sein. Die als Einschlüsse vorkommenden Leucite sind den Augiteinschlüssen gegenüber meist grofs und von intratellurischer B. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 497—505. 15/8. Graz.) HAZARD.

Analytische Chemie.

H. Grosse-Bohle, *Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer.* In einem Bericht über den Stand der Untersuchungsmethoden teilt der Vf. Ergebnisse eigener Untersuchungen mit. Die HNO_3-Bestimmung erfolgt am besten nach NOLL (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 969) mit darauffolgender Vergleichung des entstehenden Farbentones mit dem einer Salpeterlösung von bekanntem Gehalt im HEHNERschen Cylinder. Die suspendierten Stoffe sollten direkt durch Filtrieren bestimmt werden; dagegen kann man die organischen suspendierten Stoffe schnell durch die Oxydierbarkeit des unfiltrierten W. neben der des filtrierten ermitteln. Für den Ausdruck „Oxydierbarkeit" ist aber besser „Kaliumpermanganatverbrauch" zu setzen, um die Verwechslung mit der „Sauerstoffzehrung" zu vermeiden. Eine Umrechnung des $KMnO_4$ auf „organische Substanzen" ist nicht zu empfehlen. Neben dem Sauerstoffgehalt sollte stets die Sauerstoffzehrung bestimmt werden, welche schwache Verunreinigungen eben so scharf und möglicherweise sicherer als die Keimzählung anzeigt, und weil jener nicht allein vom Reinheitszustande des W. abhängt. Bei der bakteriologischen Unters. ist aus der absoluten Keimzahl wegen der Abhängigkeit derselben von natürlichen Faktoren nur mit Vorsicht ein Schlufs zu ziehen. Der Vf. konnte feststellen, dafs im Rhein bei steigenden Pegelständen die Keimzahl zunimmt, während die Verhältnisse umgekehrt liegen müfsten, falls die Keime aus den Abwässern stammten. Schliefslich wird darauf hingewiesen, dafs auch die höheren Wasserpflanzen und Uferpflanzen bei der biologischen Unters. mehr Beachtung finden sollten, wenngleich ihre Lebensbedingungen noch nicht so bekannt sind wie die der Kleinlebewesen, so dafs bestimmte Schlüsse auf den Reinheitszustand eines W. nur mit Vorsicht zulässig sind. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 53—60. 15/7. [25/5.*] Köln.) FRANZ.

Wilhelm Schulte, *Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen.* Vf. bemühte sich die von ihm früher vorgeschlagene Methode der S-Best. im Eisen als H_2S zu verbessern. Es gelang ihm im wesentlichen dadurch, dafs er zur Auflösung des Fe statt der früher angewandten verd. HCl kons. vom D. 1,19 anwandte. Dasselbe Mittel wurde auch vor kurzem von PETRÉN (Stahl u. Eisen **26**. 544; C. 1906. I 1847) vorgeschlagen. Vf. stellte aber im Gegensatz zu diesem Autor fest, dafs die mit dieser Abänderung erhaltenen Zahlen an Genauigkeit den mit Oxydations-

methoden erhaltenen gleichwertig sind. Wichtig ist allerdings, daſs auf 10 g Fe 100 ccm HCl von D. 1,19 verwandt werden. Die Anwendung der ROLLETschen Glührohre wird dann überflüssig. Der Verlust an S beträgt nämlich dann nur 0,00—0,0008% vom Fe.

Das abgewogene, gut zerkleinerte Fe (10 g) bringt man in den Auflösungskolben und setzt den Hahntrichter mit Gasableitungsröhre auf. Diese enthält zweckmäſsig angeblasene Kugeln und ist durch einen Dreiweghahn nach dem Waschkolben abzuschlieſsen. Letzterer steht noch durch ein zweites Rohr mit dem Absorptionsgefäſs, welches mit ca. 32—35 ccm Cd-Acetatlsg. beschickt wird (5 g Cd-Acetat, 20 g Zn-Acetat, gel. in 250 ccm W. und 250 g Eg., aufgefüllt auf 1 l u. filtriert). Das Eisen wird unter Anwendung der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners, deren Höhe von 1 bis auf schlieſslich 7 oder 8 cm allmählich gesteigert wird, zur völligen Lsg. gebracht. Die Waschflasche enthält 160 ccm destilliertes W. Wenn aller H_2S aus dem Auflösungsgefäſs dadurch verdrängt ist, daſs man nach völliger Auflösung 8 Min. im Sieden erhalten hat, wird der Dreiweghahn geschlossen und das Waschgefäſs, das nun etwa 10%ig. HCl enthält, 5 Min. zum mäſsigen Sieden erhitzt. Das in der Vorlage abgeschiedene Cd-Sulfid wird durch Zusatz von 5 ccm $CuSO_4$-Lsg. in CuS verwandelt (120 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 800 g W. 120 ccm konz. reine H_2SO_4 nach dem Erkalten durch Zusatz von W. auf 1 l aufgefüllt). Das gefällte und gewaschene CuS wird zu CuO zunächst abgeröstet und zuletzt durch stärkeres Erhitzen bei bedecktem Tiegel etwa gebildetes $CuSO_4$ ebenfalls in Oxyd verwandelt. Der H_2S darf nicht von Anfang an in $CuSO_4$-Lsg. aufgefangen werden, weil P- und As-Wasserstoff dadurch einen Fehler veranlassen könnten. (Stahl u. Eisen **26**. 985—91. 15/8. Bochum.) MEUSSER.

A. Stutzer, H. Wangnick und **W. Rothe**, *Versuche über eine weitere Vereinfachung der Bestimmung des pepsinlöslichen Stickstoffs der Futtermittel.* Vff. zeigen, daſs 250 ccm von konz. Magensaft dieselbe Wrkg. besitzen wie 500 ccm des gewöhnlichen halb so starken, daſs zur Konservierung des Saftes an Stelle von Chlf. Thymol oder Salzsäure nicht zu empfehlen sind, daſs eine Vorbehandlung der Futtermittel mit A. und Ä. oder mit schwacher Sodalösung keine Vorteile bringt, daſs eine fortwährende Bewegung der Verdauungsflüssigkeit unnötig ist und daſs die Dauer der Einw. des Magensaftes auf 48 Stdn. auszudehnen ist, da eine solche von 24 Stdn. nicht immer genügt. Zur Herst. des konz. *Magensaftes* geben Vff. folgende Vorschrift: Man präpariert die innere Schleimhaut von mindestens 6 frischen Schweinemägen ab, schneidet die Haut in Stücke u. gibt sie in eine Fl., die 0,2% HCl enthält; auf jeden Magen nimmt man 2,5 l. Man läſst an einem kühlen Orte unter Umschütteln 24 Stdn. stehen, gibt die Fl. durch Flanell und filtriert dann durch Papier. Zur Konservierung gieſst man so viel Chlf. zu, daſs ein Teil ungel. am Boden bleibt. (J. f. Landw. **54**. 265—72. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. der Univ.) MACH.

L. Aronstein, *Über die Methoden, kleine Mengen weiſsen Phosphor neben groſsen Mengen Phosphorsesquisulfür nachzuweisen.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen VAN EIJKS S. 358. Die Bleiacetatmethode hält er für nicht geeignet zur Best. von weiſsem P neben P_4S_3, weil er in mehreren Verss. gefunden hat, daſs P, in Pb-Acetatlsg. gekocht, angegriffen wird u. Anlaſs zu einem schwarzen Nd. gibt, auch wenn sorgfältig alle Luft abgeschlossen wird. Daran ändert im wesentlichen auch ein Zusatz von Essigsäure nichts. Aufserdem hat sich aber noch gezeigt, daſs P_4S_3, wenn man es nur mit zweimal soviel Pb-Acetat kocht, als nötig ist, um allen S und allen P als PbS und Pb_3P_2 zu binden, bei Zuführung von etwas Luft in den Kühler das Leuchten deutlich zeigt. Die Methode des P-Nachweises durch Zer-

P_4S_3 empfindlich gefunden.

Die Einwendungen VAN EIJKS gegen die Methode MÖRNER kann Vf. nicht gelten lassen: Weder P_4S_3, noch roter P enthalten, wenn richtig im CO_2-Strom gereinigt, PH_3. Die von VIGNON angegebene Methode hält Vf. für empfindlich. Die grüne Flamme erhielt er noch von $^1/_{80}$ mg weifsem P = 0,1% des P_4S_3, die Röhre aber, mit der der H_2 in die $AgNO_3$-Lsg. geleitet wurde, zeigte schon nach $^1/_2$ Stunde Braunfärbung, wenn auch nur 0,01 mg weifsen P = 0,002% des P_4S_3 anwesend war. Im übrigen verweist Vf. auf die von ihm (Chemisch Weekblad **3**. 283; C. **1906**. I. 1906) ausgearbeitete Methode. (Chemisch Weekblad **3**. 493—99. 4/8. [17/7.] Delft. Chem. Lab. d. Techn. Hoogeschool.) LEIMBACH.

L. Fricke, *Zur Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl.* Für Roheisen und Stahl bewährt sich folgende Betriebsmethode: Man löst 1 g Stahl, bezw. 0,1 g Roheisen (0,001—0,003 g P entsprechend) in HNO_3 (1,2), erhitzt zum Sieden, fügt 15 ccm $KMnO_4$ (20 g : 1 l) hinzu, kocht 10 Minuten, löst das ausgeschiedene MnO_2 in 20 ccm NH_4Cl-Lsg. (200 g : 1 l), dampft bis auf 30—40 ccm ein, neutralisiert mit NH_3 bis zur schwach sauren Rk. und fällt in der Wärme mit 50 ccm Molybdänlsg. den Phosphor aus. Nach dem Absitzen filtriert man den Nd. durch ein schnell laufendes Filter, wäscht ihn so lange mit k. W. aus, bis mit KCNS im Filtrat keine Rotfärbung wahrnehmbar ist, verteilt ihn samt dem Filter gleichmäfsig in einem Erlenmeyerkolben durch Umschwenken in k. Wasser, löst ihn in einer titrierten NaOH, von der 1 ccm etwa 0,00025 g P entspricht und titriert mit einer H_2SO_4 von gleichem Gehalt unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlsg. zurück. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 46NaOH + H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 23Na_2MoO_4 + 23H_2O.$$

Es entsprechen also 2 P = 46 NaOH = $23H_2SO_4$. — Die H_2SO_4 wird hergestellt, indem man 10 g konz. H_2SO_4 (1,84) in 1 l W. löst. Enthalten 10 ccm dieser H_2SO_4 m g $BaSO_4$, so entsprechen jedem ccm der H_2SO_4 0,0011547 m g Phosphor. Mit dieser H_2SO_4 stellt man die NaOH ein. (Stahl u. Eisen **26**. 279—80. 1/3. Peine. Lab. d. Walzwerke.) BLOCH.

A. Stutzer, *Die Ermittlung des Gehaltes der Futtermittel an verdaulichem Eiweifs.* Vf. beleuchtet die Ergebnisse der bisherigen Unterss. über die Trennung des *Proteïns* vom N-haltigen Nichtproteïn und die des Proteïns in einen verdaulichen und einen nicht verdaulichen Anteil, gibt die zweckmäfsigste Ausführung dieser Beststt. an und macht Vorschläge für weitere Unterss. zur Vervollkommnung dieser Methoden. (J. f. Landw. **54**. 235—56. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

William Lyon, *Annähernde Bestimmung des Traubenzuckers in Früchten.* Da die l. festen Bestandteile von Früchten fast nur Rohrzucker und Invertzucker sind, so kann man die Menge des Traubenzuckers aus der Gesamtmenge der l. Stoffe und der Inversionspolarisation berechnen. Die Menge der l. Stoffe ergibt sich aus der D. der Lsg., die einem aus einer Tabelle zu entnehmenden Prozentgehalt entspricht. Sei dann a = Prozente der festen Substanz, b = Polarisation, x = % Glucose, y = % Rohrzucker + Invertzucker, und ist ferner die Rotation von 1% Glucose = +1,75° und die von 1% Invertzucker = −0,34° (bei 20°), so ist $x + y = a$ und $1{,}75\,x - 0{,}34\,y = b$, woraus sich ergibt: $x = \frac{0{,}34\,a + b}{2{,}09}$.

Bei einer Temperaturänderung von 2° ändern sich beide Zahlenwerte der Formel um eine Einheit in der 2. Decimale im gleichen Sinne wie die Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 998—99. 1/8. [21/6.] Los Angeles. Cal.) FRANZ.

A. Beythien, *Über die Untersuchung und Begutachtung von Brauselimonaden.* Zur Ergänzung der in Heft II der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich" stehenden Sätze über Limonaden stellt der Vf. folgende Leitsätze auf: A. 1. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlensäurehaltigem W. 2. Die zu ihrer Herst. benutzten Fruchtsäfte müssen der Bezeichnung der Brauselimonade entsprechen und den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen. 3. Eine Auffärbung mit anderen Fruchtsäften (Kirschsaft), sowie ein Zusatz von organischen SS. und Aromastoffen ist nur zulässig, wenn sie auf der Etikette in deutlicher Weise angegeben werden. — B. 1. Brauselimonaden ohne den Namen einer bestimmten Fruchtart sind künstlich gefärbte Mischungen von Zucker und CO_2-haltigem W. mit organischen SS. und aromatischen Auszügen oder Destillaten von Pflanzenteilen. Sie müssen zur Vermeidung von Verwechslungen mit den unter A. 1. genannten Erzeugnissen in deutlicher Weise als „Künstliche Brauselimonade" oder als „Brauselimonade mit Himbeer- etc. Geschmack" etikettiert werden. — C. Hinsichtlich der Konservierungsmittel gilt das bei den Fruchtsäften Gesagte. — D. Saponinhaltige Schaumerzeugungsmittel sind für die unter A. und B. genannten Prodd. unzulässig. — E. Das zu verwendende W. mufs den an künstliche Mineralwässer zu stellenden Anforderungen genügen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 35—49. 15/7. [25/5.*] Dresden.) FRANZ.

H. Matthes und **Fritz Müller**, *Beiträge zur Kenntnis des Kakaos.* Die Vff. beschäftigen sich mit dem Aufsuchen von Untersuchungsmethoden, welche geeignet sind, den Schalenzusatz im Kakao nachzuweisen. Einleitend weisen sie darauf hin, dafs es wünschenswert sei, die Berechnung der Analysenresultate einheitlich zu gestalten; sie empfehlen, die ermittelten Werte für Rohfaser, Stärke, Eiweifs, alkohollösliche Phosphorsäure etc. auf fett- und alkalifreie Trockensubstanz und die Aschenwerte auf 100 g Reinasche (d. h. Asche minus Sand und wasserl. Alkali) zu beziehen. Die Resultate zahlreicher eigener Analysen von Kakaomassen und -schalen sind von den Vff. in dieser Weise berechnet und tabellarisch zusammengestellt worden. Aus diesen Tabellen sind nun einige charakteristische Unterschiede in den Zuss. zu ersehen, welche möglicherweise zur Beurteilung eines Kakaos benutzt werden können. So enthält die Kakaomasse recht beträchtliche Mengen alkohollöslicher Phosphorsäure, während die Schalen fast frei davon sind, so dafs Schalenzusatz den Gehalt an dieser H_3PO_4 herabdrücken mufs. Weiter enthalten die Schalen ca. 20 mal soviel l. Kieselsäure in der Asche wie die Kakaomasse, was besonders zu beachten ist, da die Kieselsäure nicht entfernt werden kann. Wichtig ist ferner, dafs die Asche der Schalen fast keine wasserl. Phosphate und nur relativ wenig Gesamtphosphorsäure enthält; andererseits ist trotz weiter Schwankungen der Fe-Gehalt der Schalen höher als der der Massen. Die Vff. sind der Ansicht, dafs durch eine Kombination der Pentosanbest. mit der alkalil. SiO_2-Best. ein Zusatz von beträchtlichen Mengen Schalen in einem Kakao nachzuweisen sein wird. — Ferner haben die Vff. das Verhalten der Kakaobutter beim starken Abpressen studiert; es konnte festgestellt werden, dafs weder Entmischen, noch Zers. eintritt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 88—101. 15/7. [25/5.*] Jena. Inst. für Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) FRANZ.

von E. PFLÜGER (vgl. S. 915) teilt Vf. die Stellen, die den Nachweis des Pferdefleisches betreffen, aus seinem „Handbuch der Fleischbeschau“ mit. (PFLÜGERs Arch. **113**. 538—39. 9/8.) RONA.

Eduard Pflüger, *Nochmals gegen die Ausführungsbestimmungen des Fleischbeschaugesetzes vom 30. Mai 1902. Eine Antwort an Herrn Professor R. Ostertag in Berlin.* Erwiderung von E. PFLÜGER (s. vorangehendes Ref.). (PFLÜGERs Arch. **113**. 540—46. 9/8. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Gaetano Cornalba, *Über die Bestimmung von Fett in der Butter.* Bei Best. von W., Trockenrückstand und Fett in Butter fand Vf. zwischen der Gewichtsbest. des Fetts und der Fettbest. nach GERBER in 9 Fällen Differenzen zwischen 1,21 bis 2,96, d. h. die GERBERsche Methode lieferte im Durchschnitt etwa 2% höhere Zahlen als nach der Gewichtsmethode gefunden wurde. Man wird daher in Molkereien die GERBERsche Methode nicht als Fabriksmethode zur Kontrolle des Betriebs benutzen können. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 119—22.) ROTH-Cöthen.

Joseph Barcroft und **Philip Hamill**, *Die Bestimmung in Salzlösungen aufgelösten Oxygens.* Vff. geben ein Verf. an, Sauerstoff, der in etwa 10 ccm physiologischer Salzlsgg. enthalten ist, mit einem Fehler von 3—4% der gemessenen Sauerstoffmenge zu bestimmen. Die Methode beruht im wesentlichen auf einem Wegsieden des Sauerstoffs bei sehr niedrigem Druck (ca. 3 mm Hg) u. Auffangen des erhaltenen Gases in einer engen Röhre (von etwa 2 mm Weite). In einer solchen Röhre würden 0,3 ccm Gas eine cylindrische Blase von etwa 100 mm Länge liefern. Die Gasanalyse erfolgt durch Notierung der Änderung der Gasblasenlänge nach Absorption durch Pyrogallussäure. (Bezüglich Einzelheiten cf. Original.) (Journ. of Physiology **34**. 306—14. 10/8. Cambridge. Physiol. Lab.) RONA.

E. E. Somermeier, *Einige Versuche über die Bestimmung flüchtiger Brennstoffe in Steinkohlen und Braunkohlen.* Der für die flüchtigen Bestandteile in Kohlen ermittelte Wert ist in hohem Maße von der Art des Erhitzens, der Feinheit des Pulverns und der vorhandenen Feuchtigkeit abhängig. Bei Steinkohlen sind die Differenzen kaum größer als 3—4% und scheinen nur durch eine verschiedene Zers. der entweichenden KW-stoffe, je nachdem schnell oder langsam erhitzt wird, bedingt zu sein. Dagegen konnten bei Braunkohlen Differenzen bis zu 25% festgestellt werden, welche hier nun auf mechanische Verluste (beim schnellen Erhitzen durch die plötzliche Entw. großer Gasmengen) zurückzuführen sind, wie aus den Aschebestst. der zurückbleibenden nichtflüchtigen Bestandteile hervorgeht. Der Vf. empfiehlt, die offizielle Bestimmungsmethode (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1122) dahin abzuändern, daß bei Braunkohlen erst 4 Minuten langsam und vorsichtig erhitzt wird, bis der größte Teil der flüchtigen Bestandteile vertrieben ist, ehe mit voller Flamme gefeuert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1002—13. 1/8. [12/5.] U. S. Geol. Survey. Fuel Testing Lab.) FRANZ.

Technische Chemie.

Sigmund Littmann, *Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetrieb.* Die Arbeit enthält die Resultate ausgedehnter Unterss. über das Verhalten, bezw. die verschiedenen Zustandsformen des Se im Bleikammerbetrieb, daran anknüpfende

theoretische Schlußfolgerungen und Angaben über Gewinnung, Nachweis und Best. des Se. — Die von vornherein in Betracht kommenden Formen sind: rotes Se, entweder als voluminöser, gallertartiger Nd. oder als feines, ziegel-scharlachrotes Pulver, grauschwarzes, metallisches Se, kolloidales Se und die grüne Lsg. des Se in konz. H_2SO_4. Selensäure findet sich im Kammerbetrieb unter normalen Verhältnissen nicht.

Im Kiesofen oxydiert sich das an S, As, Cu, Pb etc. gebundene Se anfänglich zu SeO_2; der große Überschuß an gleichzeitig entstehendem SO_2 müßte jedoch sofort Reduktion bewirken, so daß in den heißen Ofengasen die Ggw. von elementarem dampfförmigen Se am wahrscheinlichsten ist; in den abgekühlten Röstgasen müßte sich also das Se in seiner grauschwarzen oder mindestens dunkelkirschroten Form vorfinden. Leitet man jedoch die heißen Ofengase durch eine Reihe von gut gekühlten, mit salzsäuregetränkter Glaswolle gefüllten Waschflaschen, so scheidet sich das Se in lichtester Nuance und nicht gleich in der 1. Vorlage ab; es bildet sich also erst in den Vorlagen aus einer Verb., die selbst bei ganz niedriger Temperatur bei Ggw. von SO_2 kurze Zeit gasförmig existieren kann. — Der aus den Kiesofen- und angrenzenden Staubkammern entnommene Flugstaub enthält weder elementares Se, noch SeO_2. Auch in den abgekühlten Röstgasen ist SeO_2 nicht nachweisbar; die den Glover betretenden h. Gase sind also zweifellos frei von SeO_2.

Im Gloverturm werden höchstens 20% des Gesamtselens durch die S. zurückgehalten, der größte Teil gelangt somit in die Kammern. Der Gehalt und die Zustandsform des Se in der Gloversäure hängt von Konzentration u. Denitrifikation ab. Eine nicht völlig denitrierte und sehr konz. Gloversäure enthielt sämtliches Se als SeO_2, aber nur wenig mehr als die dem Turm zugeführte Nitrose; die SeO_2 hatte also die stark reduzierende Zone des Turmes unverändert passiert. Völlig denitrierte Gloversäuren geben beim Abkühlen einen roten Nd. von Se; läßt man diesen absitzen und verd. auf ca. 30° Bé., so entsteht eine ziegelrote Fällung, die um so stärker ist, je schwächer die ursprüngliche S. war. Der beim Verdünnen entstehende Nd. kann nicht von einem Gehalt der S. an SeO_2 stammen, sondern muß von einer Selenverb. herrühren, die schon durch Verdünnung allein zerfällt. Vf. bezeichnet diese Form als „*gebundenes Selen*“. Die Reduktion der SeO_2 in der dem Glover zugeführten Nitrose ist auch bei völlig denitrierter und stark verd. Gloversäure unvollständig; letztere enthält neben viel SeO_2 um so mehr gebundenes Se, je verdünnter die S. war. Durch Se blutrot gefärbte Gloversäure wird beim Passieren des Gay-Lussacturmes entfärbt, wobei anläßlich der B. von Nitrosylschwefelsäure sämtliches Se zu SeO_2 oxydiert wird.

In den Eintrittsrohren zu den Bleikammern findet sich viel dunkelrotbraunes Se, daneben gebundenes Se, aber keine SeO_2; in der Kammer selbst ist bei normalem Betrieb in unmittelbarer Nähe in der Verlängerung und unterhalb des Eintrittsrohres nur Se, oberhalb außerdem SeO_2 nachweisbar; in einiger Entfernung findet sich dagegen ausschließlich SeO_2, wie überall in den Kammern, wo noch nambaftere Schwefelsäurebildung erfolgt. Rotwerden der Bodensäure in der Hauptkammer durch ausgeschiedenes Se ist ein Zeichen von Salpetermangel; Vf. arbeitet jedoch in der Hauptkammer absichtlich mit roter Bodensäure, da hierdurch Salpeterersparnis, ferner andere Vorteile, vor allem geringerer Gehalt der S. an gel. Se, erzielt werden. — Bei der Konzentration der Kammersäure, die also SeO_2 und Se, letzteres teils suspendiert, teils gebunden, enthält, läßt sich wohl der Gehalt an SeO_2 und gebundenem Se durch Zugabe von Reduktionsmitteln (Holzkohle) von Pfanne zu Pfanne etwas vermindern, doch geht bei höherer Konzentration das ausgeschiedene, schwer abfiltrierbare Se wieder in Lsg. Trotz der hohen Temperaturen der letzten Pfannen (150—160°) verflüchtigt sich in diesen kein Se; dies erfolgt

Konzentration über 96,5% Monohydrat größtenteils unter SO_2-Entw. in SeO_2 übergeht. Dadurch erklärt sich, daß selenhaltige, 66grädige S. grün gefärbt, höher konzentrierte aber farblos ist. Ihr Lösungsvermögen für Se verliert konz. H_2SO_4 bei vorsichtiger Verdünnung unter Abkühlung bei einem Gehalt von 84,5% Monohydrat, entsprechend einer Zus. $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Selensäure bildet sich bei der Konzentrierung nicht.

Aus dem Verhalten des Se im Kammerbetrieb und bei der Konzentrierung zieht Vf. folgende Schlüsse: Unter gewöhnlichen Bedingungen wird Se in allen seinen Modifikationen überall zu SeO_2 oxydiert, wo sich Nitrosylschwefelsäure bildet, andererseits entsteht SeO_2 überall, wo Nitrosylschwefelsäure vorwiegend durch Hydrolyse zers. wird; beide Bildungsweisen von SeO_2 werden durch Ggw. überschüssiger schwefliger Gase nicht wesentlich beeinflußt. Der Hauptanteil des von der Abröstung bis zur vollendeten H_2SO_4-Bildung mit den Gasen fortgeführten Se kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile und in niedrigerer Oxydationsstufe — wahrscheinlich SeO-Stufe — stehende Se-Verb. sein, die je nach vorwiegend schwefliger oder nitroser Umgebung zu elementarem Se reduziert, bezw. zu SeO_2 oxydiert wird. An SO_2- oder SO_3-Moleküle gebunden, ist diese Verb. längere Zeit beständig und in H_2SO_4 gelöst, bei einem gewissen, von Konzentration und Temperatur weniger beeinflußten Gleichgewichtszustand existenzfähig (s. o. „gebundenes Se"). Bezüglich der Diskussion der Zus. dieser Verb., der Besprechung der bisher bekannten Sulfoverb. des Se und der vom Vf. gemeinsam mit **E. Buchwald** durchgeführten Verss. über das Fortschreiten der Oxydation in der grünen Lsg. beim Erhitzen muß auf das Original verwiesen werden.

Für die Selendarstellung kommt vor allem die in den Kammergasen befindliche Hauptmenge des Se in Betracht. Damit dieses möglichst in elementarer Form in den Bleikammerschlamm und nicht hauptsächlich als SeO_2 in die Kammersäure gelangt, arbeitet Vf. mit verteilter Gaszuführung, wodurch übermäßige B. von Nitrosylschwefelsäure verhütet und rote Bodensäure mit nur $^1/_3$ des Selengehaltes der gewöhnlichen Kammersäure erzielt wird. Man versetzt den Schlamm mit konz. H_2SO_4 und einer dem Se-Gehalt entsprechenden Menge $NaNO_3$, rührt unter mäßiger Verdünnung (nicht unter 85% Monohydrat) durch, behandelt mit Dampf, bis die S. ca. 30° Bé. zeigt, und entfernt etwa noch vorhandene Stickoxyde durch einen Luftstrom. Im Filtrat wird nach Zusatz von etwas HCl oder NaCl das Se durch gereinigte SO_2 als rote Gallerte gefällt, die sich durch vorsichtiges Erwärmen etc. zu einer kompakten Rosette zusammenballen läßt. Letztere enthält nach dem Trocknen bei 105° ca. 99% Se, meist neben etwas $PbSO_4$ und SiO_2, und kann durch Sublimation etc. völlig gereinigt werden.

Zum Nachweis des Se eignet sich unter allen Reduktionsmitteln das Zinnchlorür am besten, da es aus selenigsauren Verbb. schon bei Zimmertemperatur und selbst bei Ggw. beträchtlicher Mengen nitroser Verbb. momentane und völlige Abscheidung von rotem Se bewirkt. $FeSO_4$ ist wegen der Rk. mit Stickoxyd ungeeignet. Empfindlich ist auch folgende Rk.: Man versetzt die verd. SeO_2-haltige H_2SO_4 mit einem KJ-Körnchen und nimmt das ausgeschiedene J mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ auf, wobei das rote Se zunächst fein suspendiert zurückbleibt, aber nach kurzer Zeit in die citronengelbe S-Verb. übergeht. Bei sehr geringen Mengen oder in stark mißfarbigen SS. konzentriert man das Se vorerst durch Elektrolyse an der Kathode und löst in einem Tropfen HNO_3. — Zur titrimetrischen Bestimmung empfiehlt Vf. folgendes, rasch ausführbares Verf.: Man behandelt das zu untersuchende Material, gewöhnlich H_2SO_4, im Wasserbad wiederholt mit starker HNO_3 bis zur völligen Lsg. des Se, entfernt die Stickoxyde aus der h. Lsg. durch einen

kräftigen Luftstrom, oxydiert in der mäfsig w. schwefel-salpetersauren Lsg. die SeO_2 mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. zu SeO_3 und titriert nach kurzer Zeit mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure zurück. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1039—44. 8/6. 1081—89. 15/6. [7/4.] Brassó.) BLOCH.

Edward Goodrich Acheson, *Carborundum und Siloxicon.* Zu der Arbeit von S. A. TUCKER und ALEXANDER LAMPEN (S. 829) bemerkt der Vf., dafs er mit dem Namen Siloxicon nicht amorphes Siliciumcarbid, sondern eine Verb. von C, Si u. O bezeichnet hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1034. 1/8. Niagara Falls. N.-Y.) FRANZ.

E. Leduc und **Maurice Pellet**, *Einfluſs der Entwässerungstemperatur des Alabasters auf das Binden des erhaltenen Gipses.* Vff. bedienten sich eines besonderen mechanisch registrierenden App. (Prisomètre Périn), um das Abbinden des Gipses zu verfolgen, und rührten den Gips mit 85 Teilen W. (auf 100) an. Erfolgt die Entwässerung von Alabaster bei 120°, so beginnt bei dem erhaltenen Gips das Binden in der 8. Minute und ist in der 16. beendet. Bei 250° entwässerter Alabaster bindet viel rascher (Beginn in der 4., Ende in der 6. Minute). Wurde bei 450° entwässert, so beginnt das Binden auch bereits in der 4. Minute, erfährt aber dann eine Verzögerung, so dafs die registrierende Nadel noch nach 5,5 Stdn. etwa 2 mm tief in den Teig eindringt. Ein eine Stunde lang auf 600° gehaltener Alabaster lieferte noch eine bis zum nächsten Tage sehr hart werdende M., dagegen war beim Erwärmen auf 650—800° keine Spur von Bindung mehr wahrzunehmen. In gleicher Weise lieferte das Glühen von Pulver bis 1185° eine sich den Tiegelwänden anlegende bröcklige M., die, erneut gepulvert, nicht mehr band. Während des Bindens stieg die Temperatur von bei 250° entwässertem Alabaster nach 2 Min. (24,5° Laboratoriumstemperatur und 20° Wärme des verwendeten W.) auf 29° und allmählich weiter, so dafs nach 12 Min. 30 Sek. 44,5° gemessen wurden. An bei 450° entwässertem Alabaster liefs sich während des Erhärtens keine Temperatursteigerung wahrnehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 317—20. [6/8.*].) HAZARD.

Richard Schwarz, *Die Verunreinigungen des sogenannten Weinsteinpräparates.* Aus mit sauren Anilinfarben gefärbten Schafwollgarnen fällt bisweilen durch blofses Klopfen eine relativ grofse Menge „Staub" heraus. Dieser Staub ist der wasserunlösliche Teil der Verunreinigungen im *Natriumdisulfat*, welches unter dem Namen *Weinsteinpräparat* (auch *Salpeterkuchen*) zum Ansäuern der Farbflotten verwendet wird. Im wasserlöslichen wie im unlöslichen Teil der Verunreinigungen finden sich: Al, Fe u. Mg hauptsächlich als Silikate, Spuren von HCl, HNO_3 u. H_2SO_4. Dieselben stammen aus dem bei der Darst. von $NaHSO_4$ als Ausgangsmaterial dienenden Chilesalpeter her und gehen bei Anwendung von ungenügender Menge H_2SO_4 in das $NaHSO_4$ über. Der Chilesalpeter enthält nicht selten bis 5% und darüber Sand und Ton, oft ebensoviel $Fe_2(SO_4)_3$, ferner Mg als Chlorid, Nitrat und Silikat. Der Gehalt des Weinsteinpräparates an Unlöslichem unterliegt gröfseren Schwankungen. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 224—25. 15/8. Wien.) BLOCH.

F. Roewer, *Über ungefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe.* Vf. bespricht die bis jetzt vorgeschlagenen Zusätze zur Herabsetzung der Gefrierbarkeit von Nitroglycerinsprengstoffen und hebt dann die gute Verwendbarkeit des *Dinitrochlorhydrins*, $CH_2Cl \cdot CHNO_3 \cdot CH_2NO_3$ zu diesem Zweck hervor. Man erhält die Verb. in üblicher Weise aus Monochlorhydrin mit konz. HNO_3-H_2SO_4; schwach gelbliche, leicht bewegliche, schwach aromatisch riechende Fl., erstarrt bei —25—30° noch nicht; Kp. 190—193° unter geringer Zers., Kp_{15}. 121—123°; D^{15}. 1,5408; unl. in W. und SS., l. in Ä., A., Aceton, Chlf. Es ist unempfindlich gegen Stofs, Schlag und

Reibung, detoniert aber, mit Knallquecksilber initiiert, vollständig. In Mischung mit Trinitroglycerin vermindert es dessen Empfindlichkeit; die Wirksamkeit von Nitroglycerinsprengstoffen beeinträchtigt es nicht. Vor dem Dinitroglycerin zeichnet es sich durch die Unempfindlichkeit gegen W. aus. Beim Detonieren entwickelt es HCl, die aber durch Zusatz von Alkalinitraten oder Metallen zu den Sprengstoffen unschädlich gemacht werden kann. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1. 228—31. 1/8. Hamburg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 172978 vom 22/10. 1903. [3/7. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol.* Wird *p-Acetaminophenol* einer energischen Nitrierung unterworfen, so lassen sich zwei Nitrogruppen einführen, welche die beiden Orthostellungen zur Hydroxylgruppe einnehmen. Behandelt man das so erhaltene *Dinitroacetaminophenol* mit verd. Lagg. von Schwefelalkalien, so wird nur die eine der beiden Nitrogruppen reduziert, und man erhält Nitroaminoacetaminophenol der Konstitution $C_6H_2(OH)^1(NH_2)^2(NH \cdot CO \cdot CH_3)^4(NO_2)^6$; braunrote Nadeln (aus A.); F. 190°; wl. in W., Ä. und Bzl., ll. in Eg. Es ist schwach basisch und bildet ein in gelben Nadeln kristallisierendes, leicht dissociierendes Chlorhydrat; bei der Verseifung entsteht *Isopikraminsäure;* salpetrige S. liefert eine orangegelbe Diazoverb. — Das o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol ist Ausgangsmaterial für die Herst. beizenfärbender Azofarbstoffe.

Kl. 12p. Nr. 172979 vom 9/12. 1904. [11/7. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren.* Zur Darst. von CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren werden Dialkylmalonsäureester mit Arylguanidinen durch methylalkoh. Alkalialkoholat kondensiert. In äthylalkoh. Lag. gelingt die Kondensation nicht; dies ist in dem Sinne zu verstehen, daß in einer Lag., die zum größten Teil Methylalkohol und daneben nur wenig Äthylalkohol, d. h. z. B. in solcher Menge enthält, daß das Alkali an Äthylalkohol gebunden sein könnte, ebenfalls die Kondensation günstig auszuführen ist.

Die so erhältlichen Dialkylaryliminobarbitursäuren sind symmetrisch konstituiert, da sie beim Erhitzen mit SS. die entsprechenden Arylamine abspalten und in Dialkylbarbitursäuren übergehen. *Diäthyl-2-phenyliminobarbitursäure*, aus *Diäthylmalonsäureester* und *Phenylguanidinnitrat* durch Einw. von methylalkoh. Natriummethylat kristallisiert aus Essigsäure, schm. bei etwa 249°, ist in W. wl., in Alkali ll.; beim Kochen mit Salzsäure entsteht *Diäthylbarbitursäure.* Bei Anwendung von Dimethylmalonsäuredimethylester gewinnt man *Dimethylphenyliminobarbitursäure*, schöne Nadeln (aus A.), F. 249—250°; ll. in Natronlauge, swl. in W.; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht *Dimethylbarbitursäure.* — *Diäthyl-2-p-tolyliminobarbitursäure* bildet feine Nadeln (aus A.), F. 239—240°. — *Diäthyl-2-o-tolyliminobarbitursäure* schm. bei 230°. — *Diäthyl-2-p-chlorphenyliminobarbitursäure* kristallisiert aus Eg. in glänzenden, weißen Kriställchen, F. 276—277°. Die als Ausgangsprodd. dienenden Arylguanidine können nach dem von KÄMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1681; C. **1904**. I. 1490) angegebenen Verf. dargestellt werden; dort

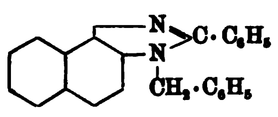
ist das Phenylguanidin und p-Tolylguanidin beschrieben. In analoger Weise dargestellt, bildet das *o-Tolylguanidinnitrat*, aus W. kristallisiert, derbe Kristalle, F. 133°, und das *p-Chlorphenylguanidinnitrat*, aus A. kristallisiert, feine, weifse Kriställchen, F. 166°; beide Salze schmecken intensiv bitter.

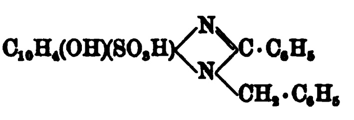
Kl. 12p. Nr. 172980 vom 11/2. 1905. [9/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 156384 vom 12/7. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 165222; vgl. C. **1905**. II. 1756.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren.* Im Hauptpatent 156384 (C. **1905**. I. 58) ist gezeigt worden, dafs sich Harnstoff unter der kondensierenden Wirkung von Metallalkoholaten mit Dialkylcyanessigsäureestern zu Dialkyliminobarbitursäuren verbindet. Es wurde nun gefunden, dafs zu dieser Rk. nicht nur der Harnstoff selbst, sondern auch seine Acylderivate befähigt sind, indem durch das Kondensationsmittel gleichzeitig die Acylgruppe abgespalten und hierbei ebenfalls die entsprechenden 5-Dialkyl-4-imino-2,6-dioxypyrimidine (Dialkyliminobarbitursäuren) gebildet werden. Dabei hat sich gezeigt, dafs die Kondensation in der Weise verläuft, dafs sich immer eine erhebliche Menge Säureester bildet, woraus hervorgeht, dafs die Kondensation zum grofsen Teile in der Weise vor sich geht, dafs der Alkoholrest des Dialkylcyanessigesters sich direkt mit der Acylgruppe vereinigt und so den Säureester (z. B. Essigester) bildet. Zur Kondensation genügt also ein Äquivalent des Kondensationsmittels (Na-Alkoholat, Na-Amid oder metallisches Natrium selbst). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *4-Imino-5-diäthyl-2,6-dioxypyrimidin* aus *Acetylharnstoff*, *Diäthylcyanessigsäureester* u. alkoh. Natriumäthylat, ferner von *4-Imino-5-dipropylbarbitursäure* aus *Acetylharnstoff*, *Dipropylcyanessigester*, *Xylol* u. *Natriumamid.*

Kl. 12p. Nr. 172981 vom 7/4. 1905. [6/7. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtobenzaldehydin- und 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.* Durch die Verss. von Hinsberg und Kohler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1502) ist bekannt geworden, dafs sich das 1,2-Naphtylendiamin unter geeigneten Bedingungen mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu Naptobenzaldehydin (Formel I.) vereinigt. Während die B. dieses Körpers verhältnismäfsig schwierig ist und die Rk. zunächst nur zur Monobenzylidenverb. führt, hat sich gezeigt, dafs bei Anwendung eines Oxysulfoderivats des 1,2-Naphtylendiamins, d. h. einer Diaminonaphtolsulfosäure, die man durch Reduktion geeignet konstituierter Azoderivate der entsprechenden Aminonaphtolsulfosäure erhält, die Kondensation mit Benzaldehyd oder dessen Substitutionsprodd. in dem oben beschriebenen Sinne sich schon mit Leichtigkeit in wss. Lsg. vollzieht. Man gelangt so zu SS. der Formel II. Wertvolle Sub-

I. 

II. 

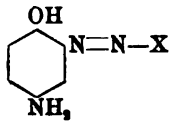
stitutionsprodd. entstehen namentlich bei Verwendung der 1,2-Naphtylendiamin-5-naphtol-7-sulfosäure. Wird an Stelle von Benzaldehyd m-Amino- (bezw. Nitro-) benzaldehyd verwendet, so erhält man, da auf diese Weise primäre Aminogruppen in die seitlichen Benzolkerne eingeführt werden können, SS., welche die Eigenschaft zeigen, sich mit Diazokörpern in alkal. Lsg. zu Azoderivaten zu vereinigen.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *5-Oxynaphtobenzaldehydin-7-sulfosäure* aus *1,2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure* durch Kochen der wss. Suspension mit *Benzaldehyd;* die S. ist ein rein gelbes Pulver, ll. in

kalk eine charakteristische braungelbe Färbung. Ersetzt man den Benzaldehyd durch *m-Aminobenzaldehyd*, so erhält man in gleicher Weise die *5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure*, die auch entsteht, wenn man mit *m-Nitrobenzaldehyd* kondensiert und das Reaktionsprod. mit Eisen und Essigsäure reduziert. Sie ist in W. wl., ihr Natriumsalz sll. in W. Durch salpetrige S. wird sie in eine Tetrazoverb. übergeführt, die gelb gefärbt ist und mit Sodalsg. eine rote Färbung gibt.

Kl. 22a. Nr. 172643 vom 24/3. 1903. [4/7. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.* Beizenfärbende o-Oxyazofarbstoffe nebenstehender neuer Konstitution, welche also im Mol. des Diazophenols noch eine Aminogruppe besitzen, wodurch ihre Echtheit günstig beeinflußt wird — nachchromiert, zeigen sie große Walkechtheit und namentlich hervorragende Pottingechtheit —, werden erhalten, wenn man entweder die aus der Diazoverb. des *p-Nitro-o-aminophenols* oder dessen Sulfosäuren und Phenolen, Aminophenolen und deren Sulfosäuren darstellbaren Farbstoffe einer gemäßigten Reduktion unterwirft (die Vollendung der Reduktion der Nitrogruppe wird daran erkannt, daß eine angesäuerte Probe der Reaktionsflüssigkeit sich in Soda nicht mehr mit rotvioletter, sondern mit indigoblauer Farbe l.) oder die Diazoverb. des *p-Acetamino-o-aminophenols* oder dessen Sulfosäuren mit Phenolen, Aminophenolen oder deren Sulfosäuren kombiniert und in den entstandenen Azofarbstoffen die Acetylgruppe abspaltet.



Kl. 22a. Nr. 172731 vom 10/4. 1903. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172643 vom 24/3. 1903; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.* Anstatt der Sulfosäuren des p-Nitro-o-aminophenols, bezw. p-Acetamino-o-aminophenols können nun auch die Carbonsäuren, bezw. die Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodd. der beiden genannten Körper angewendet werden. Als solche kommen in Frage die *o-Amino-p-nitrosalicylsäure*, das *Acetyl-p-amino-o-chlor-o-aminophenol*, das *m-Methyl-p-acetylamino-o-aminophenol.*

Kl. 22a. Nr. 172732 vom 26/5. 1903. [7/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172643 vom 24/3. 1903; vergl. früheres Zus.-Pat. 172731; vergl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.* In den typischen Farbstoffen des Haupt- u. ersten Zus.-Pat. kann nun auch noch die im Mol. des Diazophenols in p-Stellung enthaltene Aminogruppe sekundär substituiert sein, wobei als Substituent in den Kern noch die Sulfogruppe eintreten kann. Zu solchen Farbstoffen gelangt man, wenn man die im Haupt- und Zus.-Pat. genannten Diazoverbb. des p-Acetamino-o-aminophenols, bezw. dessen Sulfosäuren oder sonstiger Substitutionsprodd. durch die Diazoverbb. des *p-Alkylacetamino-o-aminophenols* oder dessen Sulfosäuren ersetzt.

Kl. 22a. Nr. 172983 vom 1/4. 1905. [5/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171904 vom 17/1. 1905; vgl. S. 643.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Wolle in saurem Bade blau färbenden Monoazofarbstoffs.* Ersetzt

man bei dem Farbstoff des Hauptpatents die o-o-Nitroaminophenol-4-sulfosäure durch die *Nitroamino-p-oxybenzoesäure* ($NO_2 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot COOH$ = 6 : 1 : 2 : 4), so erhält man gleichfalls einen blauen Farbstoff mit den dort beschriebenen guten Eigenschaften, der aber Wolle in etwas röterer Nuance anfärbt, als der Farbstoff des Hauptpat. und daher für Mischungen vorzüglich geeignet ist.

Kl. 22a. Nr. 173248 vom 13/2. 1904. [23/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 157495 vom 13/2. 1904; vgl. C. **1905**. I. 481.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.* Die der Hydroxylgruppe im Naphtalinkern des Farbstoffmoleküls des Hauptpat. zugeschriebene Wirkung bleibt nun auch erhalten, wenn man an Stelle von m-Oxydiphenylamin *m-Aminophenol* anwendet und in saurer Lsg. kombiniert; denn die so erhaltenen Farbstoffe liefern beim Nachchromieren ebenfalls vollständig pottingechte braune Färbungen, zeichnen sich aber vor denjenigen des Hauptpatents durch einen noch schöneren gelben Überschein aus. An Stelle von m-Aminophenol können auch diejenigen seiner Homologen verwendet werden, bei denen die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist.

Kl. 22a. Nr. 173249 vom 22/11. 1905. [26/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172457 vom 19/11. 1905; vgl. S. 644.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs.* Wie das p-Chlor-o-aminophenol gemäfs dem Hauptpat., kuppelt nun auch das *o-Diazophenol* selbst glatt in essigsaurer Lsg. mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure; dabei ist die Ausbeute noch etwas besser, als bei stark ätzalkal. Kombination (vgl. Pat. 167333; C. **1906**. I. 1123).

Kl. 22a. Nr. 174106 vom 21/6. 1905. [1/8. 1906].

Wülfing, Dahl & Co., Akt.-Ges., Barmen, *Verfahren zur Darstellung von m-Amino-p-oxyazofarbstoffen.* Diese neuen m-Amino-p-oxyazofarbstoffe vom Typus $C_6H_3 \cdot (OH)(1) \cdot (NH_2)(2)(N{=}NR)(4)$, worin R den Rest eines aromatischen KW-stoffes oder eines Substitutionsprod. desselben bezeichnet, die also die NH_2- und die OH-Gruppe in ein und demselben Benzolkern enthalten, können in den üblichen zwei Weisen, d. h. entweder indem man in den durch Kuppelung von Diazoverbb. mit o-Nitrophenol erhältlichen Azofarbstoffen die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, oder indem man die aus einer Diazoverb. u. o-Acetylaminophenol dargestellten Azofarbstoffe entacetyliert, erhalten werden. Die so hergestellten m-Amino-p-oxyazofarbstoffe können nicht nur als solche in der Färberei u. Druckerei Verwendung finden, sondern sie können auch infolge der Ggw. einer diazotierbaren Aminogruppe als Ausgangsprodd. für die Herst. wertvoller Disazofarbstoffe durch Kuppelung mit Aminen, Phenolen und dgl. dienen.

Kl. 22b. Nr. 174131 vom 21/5. 1905. [7/8. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren.* Nach Pat. 159129 (vgl. C. **1905**. II. 92) werden blaue bis grüne Farbstoffe erhalten, wenn man in p-Stellung halogensubstituierte sekundäre α-Alkylaminoanthrachinone mit primären aromatischen Aminen kondensiert u. die so erhältlichen Kondensationsprodd. sulfoniert. Die Farbstoffe sind demnach als Derivate von p-Arylido-α-alkylidoanthrachinonen zu betrachten. Ähnliche Farbstoffe werden nun in einer Operation erhalten, wenn man die in Pat. 125578 (vgl. C. **1901**. II. 1188) beschriebenen *p-Arylido-α-aminoanthrachinone* so lange mit *Dialkylsulfaten* erhitzt, bis keine Zu-

und Sulfonierung erfolgt ist. So wird das *p-Tolyl-1,4-diaminoanthrachinon* durch Erhitzen mit *Dimethylsulfat* in einen Wolle in saurem Bade grünstichig blau anfärbenden Farbstoff, das *1,5-Diamino-4,8-di-p-toluidoanthrachinon* in gleicher Weise in einen Wolle in saurem Bade grün anfärbenden Farbstoff, offenbar eine *Sulfosäure des 1,5-Dimethylamin-4,5-di-p-toluidoanthrachinons* übergeführt.

Kl. 22f. Nr. 172939 vom 13/12. 1904. [4/7. 1906].

Clinton Paul Townsend, Washington, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiſs.* Bei diesem *elektrolytischen* Verf. zur Darst. von *Bleiweiſs* sind Anoden- und Kathodenraum durch ein *Diaphragma* getrennt, und die Erzeugung des Bleiweiſses geschieht ausschlieſslich in dem die Bleianode enthaltenden Anodenraum. Der Elektrolyt des Anodenraums (Anolyt) besteht aus einer kohlensäurehaltigen, Blei angreifenden Salzlösung, vorteilhaft aus einer wss. Lsg. von *Natriumacetat* u. *Natriumcarbonat*, während der Elektrolyt des Kathodenraums (Katholyt) aus W. oder Alkalilauge u. dgl. bestehen kann. Eine Pumpe fördert dauernd den Anolyten, der das Bleiweiſs in Suspension enthält, durch eine Kläranlage, in der er das Bleiweiſs absetzt und dann durch eine Sättigungsvorrichtung, in der er von neuem mit *Kohlensäure* gesättigt wird und von dort zurück in den Anodenraum.

Kl. 22f. Nr. 173105 vom 3/11. 1904. [16/7. 1906].

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. u. **Adolf Wultze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Bleiweiſs.* Bei diesem kontinuierlichen Verf. zur Darst. von *Bleiweiſs* durch Fällung von *Bleisalzlösungen* mit *Kohlensäure* wird die Kohlensäure nicht auf die Gesamtmenge der zu verarbeitenden Fl. auf einmal zur Einw. gebracht, sondern Fl. u. Gas werden unter entsprechendem Druck in das gleiche Rohr geleitet, welches sie in Mischung durchströmen, so daſs am Ende des Rohres die Fällung beendet ist, u. die Fl. mit dem Bleiweiſs beladen austritt. Die Ausführung des Verf. geschieht z. B. wie folgt: In ein mit dem Vorrats- oder Produktionsbehälter der Bleisalzlösung in Verbindung stehendes, im Innern mit Flüssigkeitswiderständen wie Sieben, Stegen u. dgl. ausgestattetes Rohr ist ein Injektor eingebaut, welcher an eine unter Druck stehende Kohlensäurequelle angeschlossen ist. Wird nun mittels der Düse Kohlensäure in das Rohr eingeleitet, so findet in dem Rohr eine Mischung der Bleisalzlösung und der Kohlensäure und eine gleichzeitige Fällung des Bleiweiſses statt, während gleichzeitig durch die Kohlensäure eine Strömung des Flüssigkeitsinhaltes im Rohr bewirkt, bezw. eine bestehende befördert wird. Am anderen Ende des Rohres tritt dabei ein Gemisch von essigsaurer Fl., Bleiweiſs und überschüssiger Kohlensäure aus, welches direkt zu den Filterpressen geleitet werden kann. Schaltet man indessen zunächst ein geschlossenes Gefäſs ein, so kann man auch von hier zunächst den Überschuſs der Kohlensäure zum Zwecke der Wiedergewinnung abführen, während man die Bleiweiſspaste zu den Filtern führt.

Kl. 22f. Nr. 174024 vom 12/6. 1904. [1/8. 1906].

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. u. **Adolf Wultze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus Bleicarbonat bestehenden weiſsen Farbe.* Eine gut deckende u. sich gegen die schwärzenden Eigenschaften der Atmosphäre widerstandsfähiger als die bisher bekannten Bleiweiſssorten erweisende, im wesentlichen aus *neutralem kohlensauren Blei* bestehende weiſse Farbe wird nun erhalten, wenn man in eine wss. Lsg. von *neutralem Bleiacetat* (*Bleizucker*) *Kohlensäure* unter Druck einleitet.

Kl. 23b. Nr. 173616 vom 26/7. 1904. [31/7. 1906].

Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe.* *Benzin* sowohl als auch *Fuselöl* (Amylalkohol) sind jedes für sich bereits zur Abscheidung des *Asphaltes* aus *Mineralölen*, z. B. dem stark damit behafteten Wietzer Rohöl, um dasselbe als *Schmieröl* verwendbar zu machen, benutzt worden, doch machen die grofsen Mengen, die von dem ersteren Stoff erforderlich sind, um eine völlige Abscheidung zu erzielen, und der hohe Preis des letzteren die Benutzung dieser beiden Mittel im Grofsen unrentabel. Dagegen läfst sich die Abscheidung des Asphalts nunmehr mit einer weit geringeren Menge Bzn. erreichen, wenn man demselben Fuselöl zusetzt.

Kl. 23d. Nr. 172690 vom 19/12. 1903. [7/7. 1906].

A. Knorre, Utrecht, *Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren.* Das Verf. bezweckt, Ölsäure u. ölsäurehaltige oder fl. Fettsäuren animalischen oder vegetabilischen Ursprungs unter Verwendung der beispielsweise bei der Spaltung der Triglyceride gewonnenen Öl-, bezw. Fettsäuren in feste Fettsäuren überzuführen, und zwar durch Behandlung mit fl. oder gasförmigem *Formaldehyd*, worauf der entstandenen Emulsion *Zinkstaub* oder ein anderes fein verteiltes Metall, z. B. *Eisen*, *Aluminium*, *Blei*, *Kupfer*, *Platin*, *Nickel*, *Silber*, *Zinn*, *Wismut* und vorteilhaft etwas Oxyd oder Salze der angewendeten Metalle zugesetzt werden. Die zunächst dünnflüssige M. wird dickflüssig u. später fest, worauf sie mit h. W. kräftig durchgerührt wird. Hierbei sinkt das Metall zu Boden, während auf dem W. eine geschmolzene Fettschicht schwimmt, welche durch Waschen mit h. W. von Metallteilen befreit wird und nach dem Erkalten erstarrt.

Kl. 24c. Nr. 173116 vom 22/4. 1904. [4/7. 1906].

Paul Schmidt & Desgraz, technisches Bureau, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Erzeugung von kohlesäurearmem, teerfreiem Gas.* Zur Erzeugung eines kohlensäurearmen und daher einen grofsen Brennwert besitzenden Gases wird in einem Gaserzeuger oberhalb des Brennstoffs fertiges Generator- oder ein anderes brennbares Gas mittels eines Überschusses an vorgewärmter Luft verbrannt, und die so erhaltenen Verbrennungsprodd. werden von oben nach unten durch den Gaserzeuger geleitet, wodurch die denselben innewohnende Wärme zur Dest. der oberen Kohlenschichten nutzbar gemacht wird, sämtliche Teere zers. werden, u. sämtliche Kohlensäure reduziert wird.

Kl. 26a. Nr. 172780 vom 14/8. 1904. [11/7. 1906].

Fürstliche Bergwerksdirektion, Schlofs Waldenburg i. Schl., *Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas und dichtem Koks aus Staubkohle.* Die trockene, möglichst aschefrei gemachte *Fein-* u. *Staubkohle* wird unter Beigabe eines geeigneten Bindemittels, z. B. Pech, unter hohem Druck zu Briketts von dichtem Gefüge gepreſst und vergast. Da nur trockene Kohle zur Herst. der Briketts verwendet wird, wird die Entw. von Wasserdampf vermieden, infolgedessen der *Koks* in der Form der Briketts erhalten wird, u. die erhaltenen *Koksbriketts* an Festigkeit nicht verlieren.

Kl. 26a. Nr. 172781 vom 2/10. 1904. [11/7. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 172780 vom 14/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Fürstliche Bergwerksdirektion, Schlofs Waldenburg i. Schl., *Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas und dichtem Koks aus Staubkohle.* Um gleichzeitig den *Schwefelwasserstoff* aus dem Leuchtgas zu entfernen, werden nunmehr die zu vergasenden Briketts aus Staubkohle mit *Kalkzusatz* hergestellt.

Kl. 29 b. Nr. 173628 vom 14/6. 1902. [30/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 154507 vom 20/1. 1901; vgl. C. **1904**. II. 1179 und früheres Zus.-Pat. 157157; C. **1905**. I. 576.)

Edmund Thiele, Brüssel, *Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen.* Das Verf. des Haupt- und des Zus.-Pat. wird nun dahin verbessert, dafs als *langsam wirkendes Fällbad* eine *alkal. Fl.*, insbesondere schwache wss. Alkalilsg. benutzt wird.

Kl. 30 h. Nr. 173789 vom 13/4. 1905. [24/7. 1906].

Emil Lonner, Berlin, *Verfahren, Salicylsäure und deren Verbindungen vollkommen fettlöslich zu machen.* Salicylsäure und deren Verbb. werden völlig fettlöslich, wenn man sie in Form wss.-alkoh. Lsgg. mit *Fetron*, einem Gemenge von *Stearinsäureanilid* und amerikanischer *Vaseline*, welches mit einem Zusatz von *Lanolinum anhydricum* versehen ist, mischt. Es wird auf diese Weise möglich, Salben von hohem Gehalt andauernd in Lsg. verbleibender Salicylsäure herzustellen.

Kl. 39 b. Nr. 173020 vom 16/12. 1904. [7/7. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Als *Kampferersatz* wird nun *Benzylidendiacetat* (F. 58°) oder dessen Monochlorsubstitutionsprodukte, z. B. das m- und das *p-Monochlorbenzylidendiacetat* (F. 65, bezw. 82°), verwendet.

Kl. 39 b. Nr. 173796 vom 22/9. 1905. [31/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128120 vom 21/3. 1901; vgl. C. **1902**. I. 387.)

Zühl & Eisemann, Schenkendorf b. Königs-Wusterhausen, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Die nach dem Hauptpat. als *Kampferersatz* verwendeten Phosphorsäureester sollen nunmehr ersetzt werden durch die Einwirkungsprodd. des *Phosphoroxychlorids*, bezw. *Phosphortrichlorids oder Phosphorthiochlorids auf Dichlorhydrin* oder durch Gemische dieser Einwirkungsprodukte. Diese Körper sind ölige Massen, in W. unl., in A. sll.

Kl. 39 b. Nr. 173990 vom 23/4. 1905. [28/7. 1906].

William Henry Story, London, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Ebonit, Horn, Zelluloid u. dgl. durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd.* Man hat bereits zu dem genannten Zweck Kondensationsprodd. aus Phenolen und Formaldehyd hergestellt; das neue Verf. besteht nun darin, dafs man die Mischung von *Phenol* und *Formaldehyd* etwa im Verhältnis von fünf zu drei Gewichtsteilen, ohne Beigabe von SS. oder Lösungsmitteln wie bisher, so lange erhitzt, bis eine zähe, bei 80° völlig trockene, harte M. entsteht. Vorteilhaft wird die Erhitzung der M. unter Licht- und Luftabschlufs etwa unter einer Ölschicht, um ein Prod. von heller Farbe zu erhalten, oder unter Beigabe von Metallsalzen oder Ölen, wie Ricinusöl, Mandelöl, Olivenöl u. dgl., oder Farbstoffen und Pigmenten, um ein undurchsichtiges oder gefärbtes Prod. zu erhalten, vorgenommen.

Kl. 40 a. Nr. 173209 vom 28/6. 1904. [14/7. 1906].

Alfred Valentine Cunnington, Winnington (Engl.), *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinksilikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen.* Zur Auslaugung dienen kons. neutrale Lsgg. von Zinksalzen, denen nachdem nur immer soviel der entsprechenden S. zugesetzt wird, um das gebildete basische Zinksalz in neutrales umzuwandeln. Durch die neutralen kons. Zinksalzlösungen werden auch die *Zinksilikate* unter Abscheidung einer filtrierfähigen *Kieselsäure* zersetzt, was bisher nicht erreicht werden konnte.

Kl. 40c. Nr. 172529 vom 24/9. 1905. [7/7. 1906].

Wilhelm Borches, Aachen, und **Lorenz Stockem**, Nürnberg, *Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogenannten Ceritmetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym etc.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle.* Es hat sich ergeben, daſs ein Zusatz von *Calciumchlorid* zu *Cerchlorid* dessen Leitfähigkeit in geschmolzenem Zustand wesentlich verbessert; demzufolge schlägt man nun vor der Entwässerung der Chloridlösungen, bezw. der kristallisierten Chloride dieser Gruppe (Cergruppe) Calciumchlorid annähernd in dem durch die Formel $CeCl_3 + CaCl_2$ gegebenen Verhältnis zu, entwässert dann das Salzgemisch, bezw. das entstandene Doppelsalz, schmilzt und elektrolysiert die Schmelze in bekannter Weise.

Kl. 89c. Nr. 169726 vom 29/11. 1903. [30/4. 1906].

Tadeuß von Lewicki, Warschau, *Verfahren zur Zurückhaltung der Eiweiſskörper und anderer Nichtzuckerstoffe der Zuckerrüben in den Schnitzeln innerhalb der Diffussionsbatterie.* Man hat bisher versucht, Eiweiſsstoffe und andere Nichtzuckerstoffe der Zuckerrüben in den Schnitzeln selbst dadurch zurückzuhalten, daſs man den Saft in den mit frischen Schnitzeln gefüllten Diffuseur mit möglichst hoher Temperatur eintreten lieſs, um die genannten Stoffe innerhalb der Schnitzel zum Gerinnen zu bringen u. dadurch unauslaugbar zu machen. Die hierbei angewendete hohe Temperatur übt aber einen schlechten Einfluſs auf die Reinheit der Säfte aus. Um dies zu vermeiden, wird der Saft des frisch eingemaischten Diffuseurs nicht direkt ins Meſsgefäſs, sondern erst in einer zum Einmaischen des nächsten Diffuseurs erforderlichen Menge in ein besonderes Rührgefäſs gedrückt, worauf der restierende Saft wie gewöhnlich nach dem Meſsgefäſs gedrückt wird. In dem Rührgefäſs wird die nach dort abgezogene Saftmenge zwecks Gerinnung der Eiweiſsstoffe etc. mit so viel Kalkmilch versetzt und durchgerührt, daſs die Alkalität, je nach der Qualität des Saftes, 0,05—0,20 CaO beträgt, u. sodann in den frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseur von unten eintreten gelassen, um in dieser Weise den neuen Diffuseur einzumaischen. Bei der bisherigen Arbeitsweise mit kalkhaltigem Diffusionswasser oder unter Einbringung von Kalk in die Batterie selbst erhielt man stets kalkhaltige, zum Verfüttern daher ungeeignete Schnitzel, während bei dem neuen Verf. der Kalk aus den Schnitzeln durch den nachfolgenden Saft vollkommen wieder ausgelaugt wird, so daſs die ausgelaugten Schnitzel in demselben Zustand wie bei der bisher gebräuchlichen gewöhnlichen Arbeitsweise erhalten werden. Die durch den Kalkzusatz niedergeschlagenen Eiweiſs- und anderen Nichtzuckerstoffe werden von den Schnitzeln des ersten Diffuseurs zurückgehalten. Der vorderste Diffuseur dient somit gleichsam als Filter, wobei der Saft in ihm von Anfang des Einmaischens bis zum Abdrücken der erforderlichen Menge Saftes nach dem Meſsgefäſs stets in derselben Richtung flieſst, d. h. stets von unten nach oben oder umgekehrt. Erst wenn dieses Saftquantum abgezogen ist, wird die Bewegungsrichtung des Saftes im Diffuseur geändert, wozu allerdings eine fernere Rohrleitung bei der Batterie erforderlich wird. Man erhält dafür aber auch ganz klare, durchsichtige und helle Diffusionssäfte von groſser Reinheit und behält die Nichtzuckerstoffe, welche einen Nährwert haben, in den trotzdem nicht mit Kalk beladenen Schnitzeln. Natürlich kann unter Umständen vor dem Verrühren mit Kalk erwärmt werden, um bei höherer Temperatur des Saftes mit geringerer Kalkzugabe eine vollkommene Ausfällung der mittels Kalkes fällbaren Nichtzuckerstoffe zu erzielen.

Kl. 89c. Nr. 170307 vom 5/11. 1903. [15/5. 1906].

Hermann Steckhan, Breslau, *Verfahren zur stetigen Diffusion von Rübenschnitzeln oder Bagasse.* Durch das neue Verf. sollen zwei Hauptübelstände des

Königl. Technische Hochschule zu Danzig in Langfuhr.

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1906/07 finden vom 20. September bis 25. Oktober 1906 statt. Das Programm wird gegen Einsendung von 0,50 Mark (Ausland gegen 0,80 M.) versandt. **Der Rektor.**

Die Glashütte

in Lohberg bei Lam (Nieder-Bayern) mit stark. Wasserkraft, Holz kann bis Hütte getriftet werden, da genügend in Umgegend vorhanden, ist unter günstigen Bedingungen zu verkaufen oder zu verpachten. Die Glashütte war über 40 Jahre mit 6 Hafen im Betriebe, fabrizierte Spiegelrohglas. Die Hütte, da isoliert gelegen, eignet sich auch zum Betriebe einer chemischen Fabrik.

Näheres bei der Gutsverwaltung in Lohberg.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN S. 42, Gitschinerstr. 44.**

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. **Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.

In unserem Verlage ist erschienen:

Eine neue Indigosynthese,

nebst

einer Übersicht über die bisherigen Indigosynthesen, sowie Indigoschmelzen u. Reinigungsverfahren, unter Berücksichtigung der Patentliteratur

von

Dr. A. Salmony.

1905.

44 Seiten Lexikon-Oktav.

Preis M. 1.50.

Eine sehr wertvolle und trotz des geringen Umfanges sehr inhaltreiche Arbeit.

R. Friedländer & Sohn. Berlin NW. 6.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Zu dem ermässigten Preise von **2 Mark** ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,

als

Leitfaden und zu Repetitionen

für

Mediziner, Pharmaceuten, Chemiker

von

Dr. Hugo Amsel.

Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

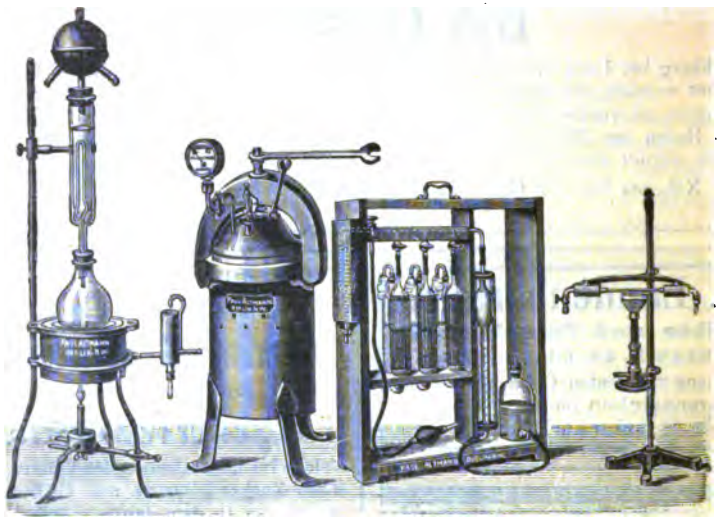
welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 *M.*

Luisen-Strasse 47. ***Berlin NW.,*** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[83]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann:

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Voluмänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.

Welche Firma liefert **Magnesit** u. **Chlormagnesium?**
Carl Fr. Schwehr, Baugeschäft.
Schwäb. Hall (Württbg.).

Allgemeiner Deutscher Versicherungs-Verein in Stuttgart

Auf Gegenseitigkeit. **Gegründet 1875.**

Unter Garantie der Stuttgarter Mit- und Rückversicherungs-Aktiengesellschaft.
Kapitalanlage mehr als 45 Millionen Mark.

Haftpflicht-Versicherung für Chemiker und chemische Fabriken.

Empfehlungsverträge mit Innungen, Vereinen und Handwerkskammern.
Gesamtversicherungsstand über 660000 Versicherungen. Monatlicher Zugang ca. 6000 Mitglieder.
Prospekte, Versicherungsbedingungen, Antragsformulare, sowie jede weitere Auskunft bereitwilligst und kostenfrei.

Unfall-Versicherung. | Vertreter aus allen Ständen überall gesucht. | **Lebens-Versicherung.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 12.
S. 993—1028.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2.
19. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Passerini (N.), Soxhletkühler 993.
Besson (A.), Sicherheitskühler 993.
Harms (F.), Photoelektr. Photometer 994.
Harpf (A.) und Fleissner (H.), Explosion eines App. zur Darst. v. NaOH 994.
Küster (F. W.), Explosion eines App. zur Darst. v. NaOH 994.
Carveth (H. R.) und Magnusson (J. P.), Zus. von Dämpfen 995.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Delury (R. E.), Berechnungsmethode in der Kinetik 995.
Soddy (F.), Entwicklung der Elemente 995.
Walker (J.), Best. der Verseifungsgeschwind. 996.
Gouy (M.), Elektrokapillarität 996.
Wetham (W. C. D.), Durchgang v. Elektrizität durch Fll. 997.

Anorganische Chemie.

Ranfaldi (F.), Doppelsalze des Hydrazins 998.
Van't Hoff (J. H.) u. Behn (U.), Calciummonoborate 998.
Erdmann (H.) und Hauser (O.), Spektra der Edelerden, des Ra und des N 998.
Crookes (W.), Ultraviolettspektrum des Ytterbiums 999.
White (G. R.), Ferromangananoden in NaOH-Lagg. 999.
Meitner (L.), Absorption der α- u. β-Strahlen 1000.
Bellucci (I.) und Parravano (N.), Plumbate 1000. — Isomorphe Salze 1000.

Organische Chemie.

Woker (G.), Struktur und Geruch in organ. Verbb. 1000.
Will (W.), Schwer gefrierbare Nitroglycerine 1000.
Stillich (O.), Sulfoessigsäure und aromat. Amine 1001.
Wegscheider (R.) u. Frankl (E.), Inaktive Asparaginsäure 1002.
Ponzio (G.), Primäre Dinitro-KW-stoffe 1003.
Hinsberg (O.), Isomerie bei ar-Thioverbb. 1004.

Mameli (E.) und Boi (E.), Methylenbrenzkatechin 1005.
Johnston (J.), Methylderivate von p-Aminobenzoesäure und Glycin 1006.
Cumming (A. Ch.), Methylderivate von o- und m-Aminobenzoesäuren 1007.
Walker (J.), Methylierte Aminosäuren 1008.
Babel (A.), B. des Methämoglobins 1009.
Schmidt (O.), Einw. von Formaldehyd auf as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure; Benzothiazole 1009.
Schmidt (O.), Verbb. von Thioschwefelsäure mit Aldehyden 1010.
Padoa (M.) u. Carughi (A.), Umwandl. v. Chinolin in Methylketol 1011.
Faltis (F.), Opiumalkaloide; Konst. v. Berberin und Morphin 1011.
Grandmougin (E.) u. Walder (E.), Methylengrün 1012.

Physiologische Chemie.

Tatlock (R. R.) und Thomson (R. T.), Cyanogen in Java-, Birma- und Haricotbohnen 1012.
Köck (G.), Formaldehyd als Pflanzenschutzmittel 1012.
Lissauer (M.), Bakteriengehalt v. Fäces 1012.
Bokorny (Th.), Physiol. Wrkg. des Acidols und freier Säuren 1013.
Vagedes, Paratyphusbacillen bei Mehlspeisenvergiftung 1013.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kuhtz (E.), Vergär. d. Traubenzuckers durch Bacterium coli 1013.
Regensburger (P.), Obergärige Bierhefe 1014.
Foulerton (A. G. R.) und Kellas (A. M.), Einw. elektr. Entladd. auf Bakterien 1014.
Thom (Ch.), Pilze bei der Käsereifung: Camembert u. Roquefort 1014.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Siegfeld (M.), Ziegenkolostrum 1014.
Reiß (F.), Butterpulver 1014.
Segin (A.), Zus. des Gänseeies 1014.
Neumann (R. O.), Kakao 1014.
Thamm (R.), Piment, Nelken u. Cardamom 1016.

Mineralogische und geologische Chemie.

Richardson (Cl.), Nordamerikan. Erdöle 1016.
Engler (C.) u. Kintzi, Entstehung des Erdöles 1017.
Marcusson (J.), Entstehung des Erdöles 1018.
Gehlhoff (G.), Radioaktivität von Quellensedimenten 1018.
Hauser (A.), Radioaktivität des Teplitz-Schönauer-Thermalwassers 1018.

Analytische Chemie.

Passerini (N.), Calcimeter 1019.
Bruhns (G.), Kohlensäurebest. in W. 1019.
Tobler (F.), Rutheniumrot als Reagens für Pektinstoffe 1020.
Busch (M.), Best. des N-Gehaltes der Nitrocellulose 1020.
Busch (M.) und Schneider (S.), Best. des N-Gehaltes v. Nitrocellulose 1020.
Soltsien (P.), Rkk. auf HNO_3 1020.
Snowdon (R. C.), Elektrolyt. Abscheid. v. Pb aus essigsauren Lgg. 1021.
Ludwig (W.), Best. d. Rohfaser im Kakao 1021.
Matthes (H.) und Müller (F.), Best. der Rohfaser in Kakao 1021.
König (J.), Best. der Rohfaser in Kakao 1021.
Lührig (H.) u. Segin (A.), Pentosengehalt der Kakaobohnen 1021.
Höft (H.), Milchuntersuch. 1022.
Rideal (S.) u. Harrison (H. G.), Nachweis von Kokosnußöl in Butter 1022.
Kühn (B.) und Bengen (F.), Halphensche Rk. auf Baumwollsamenöl 1022.
Kickton (A.), Farbstoffrkk. dunkler Weine 1022.
Paessler (J.), Unterscheid. von Gerbextrakten 1022. — Gerbmaterialanalyse 1023.
Silberrad (O.), Phillips (H. A.) u. Merriman (H. J.), Best. von Nitroglycerin in Cordit etc. 1023.

Technische Chemie.

Breuil (P.), Kupferstahl 1023.
Neumann (K. C.), Hochpolarisierende Substanzen in Rüben 1023.
Hoffmann (J. F.), Trocknung von Gelatine 1024.
Grandmougin (E.), Anilinschwarz 1024.
Kertess (A.), Anilinschwarz 1024.
Winkelblech (H.), Gelatiniertemperaturen und Dichten v. Leimlösungen 1024.
Russig (F.), Teerprodukte 1025.
Strache (H.), Beleuchtungswesen 1025.
Böhm (C. R.), Elektr. Glühlampen 1025.
Fahrion (W.), Lederbildung 1025.

Patente.

Otto (C.) & Comp., Gew. der Nebenprod. bei der Steinkohlendest. 1025*.
Venator (M.), Preßfähige Braunkohle 1026*.
André (F.), Darst. von Stahl 1026*.
Junkers (H.), Heizwertbest. strömend. Wärmegase 1026*.
Zeiß (C.), Analyse v. Gasgemischen 1026*.
Milchwirtschaftlicher Verein im Allgäu, Best. d. Fettgehaltes von Käse 1026*.
Elektro-Metallurgie, Darst. von Nickelniederschlägen 1027*.
Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lichtempfindl. Platte zur Darst. von Photographien in natürlichen Farben 1027*.
Bölling (F.), Körper aus Silicium- oder Borcarbid 1028*.
Koepp (R.) & Co., Stuckgips aus gefälltem und dann gebranntem Gips 1028*.
Travis (W. O.) u. Ault (E.), Biolog. Reinigung von Abwässern 1028*.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 12. 19. September.

Apparate.

Napoleone Passerini, *Eine einfache Abänderung am Soxhletkühler für Extraktoren zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels.* Die in der Figur 43 abgebildete Abänderung besteht darin, daſs das untere Rohr des Kühlers seitlich gekrümmt u. durch einen Kork mit einem kleinen Vorstoſs verbunden ist, der auf irgend einen beliebigen Extraktor gesetzt werden kann. Nach beendeter Extraktion bringt man den Kühler in die punktierte Stellung u. benutzt ihn zur Dest. — Bezugsquelle dieser Kühler: ZAMBELLI, Turin. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 33—34. Scandicci Agrikultur. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Besson, *Sicherheitskühler für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen.* Der *Kühler* (Fig. 44) hat am oberen Ende 2 Ansätze; auf *b* kommt die mit 2 Kugeln versehene Sicherheitsröhre *d*, *a* ist mittels Gummischlauch mit Röhre *c* verbunden, welche

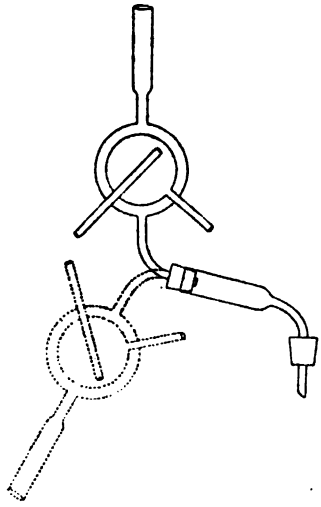


Fig. 43.

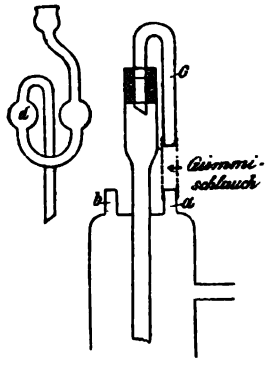


Fig. 44.

im oberen Teil der Kühlröhre mit Korkstopfen befestigt ist. — Steigt infolge zu starken Erwärmens die Extraktionsfl. im Kühlrohr in die Höhe, so geht sie durch *c* und *a* und wird vom Kühlwasser mitgerissen. Gelangen trotzdem Spuren des Extraktionsmittels nach *b*, so sind sie durch das W. in *d* am Austreten verhindert; *b* dient gleichzeitig als Luftregulierung. — Zu beziehen (auch mit eingeschliffenem Rohr *d*) von F. MOLLENKOPF, Stuttgart. (Collegium **1906**. 222—23. 7/7. [15/6.].) BLOCH.

F. Harms, *Über ein photoelektrisches Photometer und Beobachtungen mit demselben während der totalen Sonnenfinsternis vom 30. August 1905.* Der HALLWACHSsche Effekt wird zwischen einer Rubidiumschicht u. einem Pt-Draht als Anode in einem hohen Wasserstoffvakuum beobachtet; als Stromquelle dienen 6 hintereinander geschaltete Trockenelemente, als Meſsinstrument ein Galvanometer. Die Ausschläge sind der Lichtstärke proportional. Die weitere Einrichtung, sowie die Resultate haben nur physikalisches Interesse. Es scheint, daſs die peripheren Teile der Sonne mit geringerer Intensität strahlen, als die centralen. (Physikalische Ztschr. 7. 585—87. 1/9. [Juli.] Würzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

August Harpf und **Hans Fleissner**, *Explosion eines Küsterschen Apparats zur Darstellung von reiner Natronlauge.* Die Vff. bedienten sich zur Gewinnung reiner NaOH des von KÜSTER (Z. f. anorg. Ch. **41**. 474; C. **1904**. II. 1491) angegebenen App., der von HUGERSHOFF-Leipzig genau nach KÜSTERs Angaben angefertigt wurde. Fig. 45 *n* ist ein trichterartig geformtes, sehr engmaschiges Nickeldrahtnetz, welches auf einem Dreifuſs über der Ni-Flasche *N* liegt. Die Glasschale *S* trägt auf Glasstäbchen die Glasglocke *G* und ist mit W. bis an den unteren Rand von *G* gefüllt. Bringt man in *n* krustenlose Na-Stücke, so reagiert der Dampf des W. mit dem Na, die konz. öldicke NaOH flieſst langsam in *N*. — 4 Tage arbeitete der App. ganz ruhig, von Zeit zu Zeit entwichen aus der Glocke groſse Gasblasen. Am fünften Tage explodierte er ohne jede äuſsere Veranlassung mit groſser Heftigkeit. Die Vff. erörtern die Möglichkeit, daſs die Explosion eine solche von Knallgas gewesen sei, dessen Entzündungstemperatur durch die Reaktionswärme der NaOH-Bildung aus Na u. W. erreicht worden sei. Bei erneuter Versuchsanstellung, wobei an Stelle der Glocke *G* eine vom Boden abgesprengte Glasflasche als Verschluſs diente, wurde durch den mit Stopfen und Glasrohr versehenen Hals der Flasche das Knallgasgemenge abgesaugt, wobei keine Explosion stattfand. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 534—35. 15/7. Přibram, Montan. Hochschule.) BLOCH.

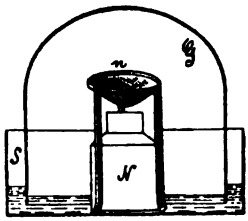


Fig. 45.

F. W. Küster, *Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung über die Explosion seines Apparates zur Darstellung reiner Natronlauge.* Der Vf. hält es für ausgeschlossen, daſs die oben geschilderte Explosion durch Knallgas verursacht wurde, da zur Zeit der Explosion kein Knallgas, sondern reiner H im Apparat vorhanden war. Das Na wird bei Zimmertemperatur in der H_2O-Atmosphäre nicht nennenswert warm; lokale Temperaturerhöhung ist bei der sofortigen Wärmeverteilung durch die Metalle ausgeschlossen. Zwei vom Vf. beobachtete Explosionen, als W. sehr langsam und unter Kühlung in reiner H-Atmosphäre zu krustenfreiem Na getropft wurde, lassen nur die Annahme übrig, daſs die Explosion auf Verbb. (Kohlenwasserstoffverbb.?) im Inneren des Metalles zurückzuführen ist. Nach jahrelangen Erfahrungen des Vfs. explodiert dieses „Natriumcarbid“ nicht, wenn das Metall ohne beträchtliche Temperatursteigerung in feuchter Atmosphäre zerflieſst, wohl aber, wenn das sonst gut gekühlte Metall auch nur an einem Punkt stärker, z. B. durch Auffallen eines H_2O-Tropfens, erhitzt wird. — Der von den Vff. vorstehender Mitteilung benutzte App. (s. Fig. 45) entsprach in einem Punkte nicht der vom Vf. gegebenen Vorschrift, und gerade diese an sich unbedeutende Abweichung scheint geeignet, die verhängnisvolle Explosion herbeizuführen. Vf. schreibt zur Aufnahme des Na einen Trichter

aus Nickeldrahtgewebe in gewöhnlicher Form mit einer Spitze von 60° vor. Das gebildete NaOH fließt zur Spitze des Trichters und tropft ab. Die schmierigen Verunreinigungen des Na bleiben an den Wänden des Trichters hängen, ohne den Abfluß an der Spitze zu verhindern. Das periodisch nachrutschende Metall kann bis zur Spitze nicht gelangen. HARPF u. FLEISSNER verwendeten statt des Trichters eine Schale aus engmaschigem Gewebe. Nach Abscheidung der schmierigen Verunreinigungen können sich am Boden der Schale leicht einige Tropfen NaOH ansammeln, die sich noch durch Kondensation des H_2O-Dampfes verdünnen kann. Rutscht nun das Metall in diese kleine, reaktionsfähigere Ansammlung, so findet lokale, heftige Rk. statt, womit Bedingungen zur „Carbidexplosion" gegeben sind. — Der Trichter soll ferner so groß sein, als er sich unter die Glocke bringen läßt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 535—36. 15/7.) BLOCH.

H. R. Carveth und **J. P. Magnusson**, *Studien über die Zusammensetzung von Dämpfen. IV.* (cf. The Journ. of Physical Chem. 6. 321; C. 1902. II. 1027.) Nach einer kurzen historischen Übersicht über die bisher üblichen Apparate zur Best. von Kpp. beschreiben die Vff. einen neuen App., der wie der LANDSBERGERsche mit strömendem Dampf arbeitet. Seine Vorzüge bestehen außer in seiner Handlichkeit darin, daß er rasche u. genaue Ablesungen gestattet, daß die leicht zerbrechlichen Teile bequem zu ersetzen sind, und daß er nur geringe Mengen von Lösungsmittel erfordert. Eine Abbildung ist dem Original beigegeben. Seine Brauchbarkeit wird durch Molekulargewichtsbestst. verschiedener Stoffe in A. und W. bewiesen. Er eignet sich besonders zu Demonstrationszwecken und zum Gebrauch für Studenten im Laboratorium. (The Journ. of Physical Chem. 10. 445—54. Juni. [April.] CORNELL-Univ.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ralph E. Delury, *Eine allgemeine Berechnungsmethode in der Kinetik: Die Methode der Flächeninhalte. Eine Methode der Mittelwerte.* In der chemischen Kinetik ist es die allgemeine Aufgabe, in der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - x)^l (B - x)^m \cdot (C - x)^n$$

die Koeffizienten l, m und n zu bestimmen. Dies ist nicht immer ohne weiteres möglich, da die Integration nicht immer ausführbar ist. Der Vf. entwickelt zwei approximative Rechnungsweisen, deren mathematische Einzelheiten im Original nachzulesen sind, und prüft ihre Brauchbarkeit an einigen in der Literatur vorliegenden Beispielen. (The Journ. of Physical Chem. 10. 423—44. Juni. [März.] Univ. of Toronto.) SACKUR.

F. Soddy, *Die Entwicklung der Elemente.* Zusammenfassender Vortrag vor der British Association. Nach einer historischen Einleitung konstatiert Vf., daß eine abrupte, meist in Stufen sich vollziehende Umwandlung von einem Atom in ein anderes gefunden worden ist, und daß die Entwicklung immer vom Komplizierten zum Einfachen geht, und zwar vor unseren Augen und unter einem ganz erheblichen Energieumsatz. Dadurch unterscheidet sich die gefundene Entwicklung von den früher auf Grund philosophischer Spekulationen angenommenen. Der Begriff „Atom" bleibt nach wie vor in seiner alten Bedeutung und Wichtigkeit bestehen. Der Energieumsatz bei den Umwandlungen ist weit genauer studiert als der rein chemische, über den wir noch sehr wenig wissen. Wenn zwei Elemente stets ver-

schwistert auftreten, liegt die Möglichkeit einer Umwandlung vor. Ist das Mutterelement das stabilere, so muſs sich ein konstantes Verhältnis zwischen den koexistierenden Mengen beider Elemente herausbilden. So wäre es möglich, daſs Ta und Nb, Ag und Pb in einem genetischen Zusammenhang stehen. Es ist zu untersuchen, ob man die Umwandlung künstlich beschleunigen kann. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, um noch $^1/_{2000}$ ccm A oder He nachzuweisen. Er will möglichst alte Metallgegenstände (Münzen u. dgl.), deren Alter bekannt ist, u. die seit ihrer Entstehung keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren, auf A und He untersuchen, um zu sehen, ob auch in anderen Fällen als beim U, Ra, Th etc. eine Umwandlung der Atome zu konstatieren ist. (Chem. News **94**. 85—89. 24/8.)

W. A. Roth-Greifswald.

James Walker, *Eine Methode zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit.* Walker u. Kay hatten die Leitfähigkeitsmessungen zur Verfolgung von Reaktionsgeschwindigkeiten verwandt (J. Chem. Soc. London **71**. 489; C. **97**. I. 787), u. Vf. hat diese Methode zur Messung von Verseifungsgeschwindigkeiten passend gefunden, wenn kaustisches Alkali dazu verwendet wurde. Dabei wurde die Bedingung erfüllt, daſs die Differenz der Leitfähigkeit vom Anfangs- und Endsystem groſs genug und die Leitfähigkeitsänderung dem Reaktionsverlauf proportional ist. Die Gültigkeit dieser Annahmen wurde bei der Verseifung von Methylacetat mit NaOH bei 25° dargetan. In $^1/_{100}$-n. Lsg. wurde die Konstante der bimolekularen Rk. = 0,118 ermittelt. Als Anfangsleitfähigkeit wurde die einer Lsg. ohne Methylacetat genommen, unter Berücksichtigung der späteren Verdünnung. Die Endleitfähigkeit wird zweckmäſsig an einer äquivalenten Na-Acetatlösung festgestellt.

Anschlieſsend gibt Vf. noch eine Vereinfachung der Berechnung von $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x}$ aus den Brückenablesungen, indem man den Vergleichswiderstand passend abstimmt. Die oben beschriebene Methode bewährte sich auch bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von *Äthylacetat* durch **D. C. Crickton**, der als Konstante in Übereinstimmung mit Warder und Reisher 6,47 fand. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 157—60. 18/8. [10/7.] Dundee. Chem. Lab. Univ. College.) Meusser.

M. Gouy, *Elektrokapillarität. II.* (Cf. Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 145; C. **1903**. II. 2.) Vf. studiert den Einfluſs von organischen Stoffen (mit Ausschluſs der organischen Basen) auf die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers bei 18°. Die Abszisse der Diagramme ist die Potentialdifferenz zwischen Meniskus u. groſser Quecksilberoberfläche, die Ordinate die elektrokapillare Steighöhe, immer auf ein Rohr umgerechnet, in der die maximale Steighöhe des reinen W. 1000 mm wäre. Die groſse Hg-Oberfläche ist mit Hg_2SO_4 u. einer äquivalentnormalen Na_2SO_4-Lsg. überdeckt. Der Na_2SO_4-Lsg. oder der Lsg. eines anderen anorganischen Elektrolyten am Meniskus in der Kapillaren wird der organische Stoff zugesetzt, dessen Einfluſs also aus der Differenz zweier Kurven bestimmt wird. Der Einfluſs beruht stets in einer Depression der Kurve gegen die ursprünglichen Lsgg. Während man ohne Zusatz fast eine Parabel erhält, kann der Zusatz die Gestalt der Kurve mannigfach verändern; bald erscheint der Gipfel der Kurve gerade oder schräg abgeschnitten, mitunter wie gekappt (troncature) (tertiärer Amylalkohol, Butyron, Äthylacetat etc.), bald erhält man eine glatte Kurve, die der ursprünglichen ähnlich ist und näher oder weiter von ihr abliegt, bald ist sie symmetrisch, bald unsymmetrisch. Die Lage des Maximums wird durch den Zusatz meist verschoben. Welchen Elektrolyten die ursprüngliche Lsg. enthält, ist ziemlich gleichgültig. Sind die ursprünglichen Kurven ähnlich, so sind es auch die modifizierten, vorausgesetzt, daſs die Lösungsgenossen nicht miteinander reagieren oder der anorganische Stoff selbst schon eine anormale Kurve hat. Vf. wählt fast ausschlieſslich eine äquivalent-

normale Na_2SO_4-Lsg. als Ausgangslsg.; sie wird in gewissen zeitlichen Abständen neu bestimmt. Um grofse Unterschiede gegen die Na_2SO_4-Kurve zu erhalten, werden nicht nur, wo es angängig ist, n., 0,1 und 0,01-n. Lsgg. untersucht, sondern auch die gesättigte Lsg.

Folgende Gruppen von Körpern (ca. 200 Substanzen) werden untersucht: I. *KW-stoffe und einwertige Alkohole.* Mit steigendem Molekulargewicht wächst die erniedrigende Wrkg. des Alkoholzusatzes. Der wl. Heptyl- und Oktylalkohol erniedrigt in gesättigter Lsg. stärker, als eine n. Methylalkohollsg. Ähnliches hat sich in allen Reihen gefunden. Bei den höchsten Alkoholen wird die Normalkurve scharf und fast horizontal abgeschnitten, bei den niedrigen ist der Abschnitt (auf der rechten Kurvenhälfte) schräg und die Biegung sanfter. Von Isomeren sind die n. Substanzen am aktivsten, d. h. erniedrigen die Kurve am meisten; aromatische Alkohole sind stark aktiv. — II. *Glykole* sind nicht so aktiv wie die entsprechenden Alkohole, die Biegungen weniger brüsk. — III. *Glycerin und andere mehrwertige Alkohole* sind wenig wirksam und geben glatte Kurven. — IV. *Kohlehydrate* sind infolge ihres hohen Molekulargewichts etwas wirksamer, aber die Aktivität ist relativ gering, die Kurven wenig charakteristisch. — V. *Phenole* u. Derivate wirken ähnlich wie die Alkohole, nur ist die Kurve auf der anderen Seite abgeschnitten oder abgeflacht und dort für jede Substanz besonders charakteristisch. Scharfe Biegungen kommen kaum vor. OH-SS., wie Salicylsäure, zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Phenole. — VI. *Ester und Nitrile* wirken ganz wie die entsprechenden einwertigen Alkohole. Die Glycerinester ähneln dem Glycerin. — VII. *Aldehyde und ihre Derivate* drücken die rechte Seite der Kurve noch stärker herab als die Alkohole; mitunter wird die Normalkurve rechts gar nicht wieder erreicht. Die aromatischen Aldehyde sind unwirksamer. Furfurol steht in der Mitte zwischen aliphatischen u. aromatischen. — VIII. *Ketone und Halogenderivate.* Die Ketone zeigen sehr verschiedene Wrkgg. Substitution von H durch Halogene macht die Kurve der der Phenole ähnlich. — IX. *Fettsäuren.* Die gesättigten einbasischen SS. geben Kurven wie die Alkohole, Kurven mit sanften Biegungen. Chlorsubstitution verändert die Kurven auch hier. Einige mehrbasische SS. erniedrigen die linke Kurvenhälfte mit sehr weichen Biegungen. — X. *Aminosäuren* wirken trotz ihres hohen Molekulargewichts sehr wenig; die durch sie hervorgebrachte Erniedrigung ist auf der ganzen Kurve gleichmäfsig. — XI. *Aromatische Säuren* verhalten sich meist wie die Phenole. — XII. *Laktone, Amide* flachen die rechte Kurvenhälfte stark ab. Benzamid und Acetanilid erniedrigen die ganze Kurve gleichmäfsig. — XIII. Die *Harnstoffgruppe* zeigt sehr mannigfaltige Erscheinungen, ebenso XIV. die *Glucoside*, von denen das Amygdalin zu den aktivsten Körpern gehört.

Die wichtigste Variable, von der die elektrokapillaren Kräfte abhängen, ist die Potentialdifferenz zwischen Meniskus und Lsg. Δ, die unbekannt ist, da man nur die Potentialdifferenz zwischen den beiden Hg-Massen kennt. Die theoretische Elektrokapillarkurve würde Δ als Abszisse haben, sie läuft der beobachteten parallel. Wenn die Potentialdifferenz zwischen der Lsg. an der grofsen Hg-Elektrode und der ursprünglichen Na_2SO_4-Lsg. durch den organischen Zusatzkörper verändert wird, sind die Erniedrigungen der experimentell gefundenen Kurve nicht mehr gleich denen der theoretischen. Das scheint indessen nur bei einigen mehrbasischen SS. der Fall zu sein. Da die Stelle des Maximums oft um mehrere Zehntel Volt verschoben ist, kann die Stelle des Maximums nicht der Punkt sein, bei dem Hg und Elektrolyt das gleiche Potential haben. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 291 bis 363. Juli.) W. A. Roth-Greifswald.

W. C. Dampier Wetham, *Der Durchgang von Elektrizität durch Flüssigkeiten.*

Kurze Rekapitulation der Dissociationstheorie unter besonderer Berücksichtigung der Überführungsverss., Ionengeschwindigkeit, Hydratation der Ionen, Ausfällung von kolloidal gel. Substanzen durch Ionen. (Chem. News **94**. 91—93. 24/8. [16/2.*] London.) W. A. Roth-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Francesco Ranfaldi, *Kristallographisches Studium einiger Doppelsalze des Hydrazins.* Die vom Vf. untersuchten Salze sind von Ferratini und Lagana (Über einige Doppelsalze des Hydrazins, Messina 1904) dargestellt und nach ihrer Färbung als blaue, bezw. grüne Salze unterschieden. 1. Blaues Doppelsalz von $CuCl_2$ mit Hydrazinchlorhydrat, $CuCl_2, 2N_2H_5Cl, 2H_2O$. Monokline Kristalle, F. 87—88°. a : b : c = 1,265 46 : 1 : 1,856 23, β = 67° 17′ 49″. Beobachtete Formen: {001} {101} {$\bar{3}$01} {110} {$\bar{4}$49} {$\bar{8}$89}. Die anfänglich blauen, glänzenden, durchsichtigen Kristalle verlieren an der Luft allmählich ihren Glanz u. ihre Farbe unter schließlicher Braunfärbung. — 2. Grünes Doppelsalz von $CuCl_2$ mit Hydrazinchlorhydrat, $CuCl_2, N_2H_5Cl, {}^1/_2H_2O$. Trimetrisch-hemiëdrische Kristalle, F. 149 bis 150°. a : b : c = 1,202 72 : 1 : 2,535 15. Beobachtete Formen: {001} {101} {110} x{$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}. Verlieren an der Luft ihren Glanz und ihre Färbung. — 3. Doppelsalz von CuBr mit Hydrazinchlor- und -bromhydrat, $3CuBr, N_2H_5Br, N_2H_5Cl$. Dimetrische Kristalle, F. 145—147°. c = 1,712 44. Beobachtete Formen: {001} {101} {201} {110}. Die zunächst farblosen, glänzenden Kristalle werden an der Luft opak unter Grünfärbung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 95—101. 15/7. Messina. Mineralog. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

J. H. Van't Hoff und **U. Behn**, *Die gegenseitige Verwandlung der Calciummonoborate.* Die Unters. der Calciumborate bietet Schwierigkeiten, weil teils amorphe, teils kristallisierte Körper in instabilen, aber doch schwer sich umwandelnden Formen entstehen. Da sich Verss. mit dem Dilatometer sehr zeitraubend erwiesen, so wurde die Leitfähigkeit zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur herbeigezogen. Um die die Schärfe der Beobachtungen beeinträchtigende CO_2 abzuschließen, benutzten die Vff. den nebenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 46). In *A* wird die Lsg. gerührt, die durch den von R_2 eingeführten Luftüberdruck während des Rührens aus dem Leitfähigkeitsgefäß hinausgedrängt wurde. Durch die Leitfähigkeitsmessungen ergab sich ein Schnittpunkt bei 23°. Das Dilatometer zeigte bei einer Beschickung von Hexa- u. Tetrahydrat in gleichen Mengen eine Umwandlungstemperatur bei 24°. Dabei wurde noch eine zweite stabilere Form des Tetrahydrats erhalten, die besonders aus Kochsalzlösungen leicht zu gewinnen ist. Bei 45,5° geht eine Umwandlung des Tetrahydrats in Dihydrat vor sich. (Sitzungber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 653—56. 26/7.) Meusser.

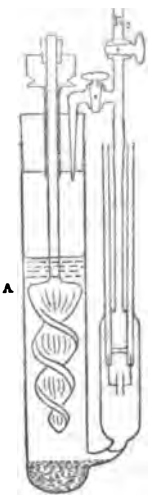


Fig. 46.

Hugo Erdmann und **Otto Hauser**, *Über die farbige Abbildung der Spektra der Edelerden, des Radiums und des Stickstoffs.* Die Geschichte der Absorptionsspektra reicht weiter zurück als die der Emissionsspektra (Gladstone 1858, Bunsen und Kirchhoff 1860). — Die Vff. stellen sich ganz reine Nitrate von Er, Pr, Nd

und Sa dar und bilden die Spektra ab. Die Spektra sind mit der Konzentration sehr verschieden. Bei einem Gemisch von Pr und Nd in konz. Lsg. kann das Gelb ganz ausgelöscht erscheinen, Sa löscht namentlich im Violett (auch im Ultraviolett) stark aus.

Führt man Alkali- oder Erdalkalisalze an einem Pt-Draht in die Flamme ein, so treten Rkk. auf, bei denen flüchtige Pt-Verbb. entstehen; das sich abscheidende metallische Pt gibt jenen schwachen kontinuierlichen Hintergrund, den man auf vielen Spektraltafeln sieht. Beim Arbeiten mit Zerstäubern fällt er fort, ist also den Metallen nicht eigentümlich. Aufserdem arbeiten Zerstäuber rationeller.

Die Nuance der Ra-Flamme ähnelt der des Li. Das ganz Ba-freie Ra-Salz wurde in Quarsfläschchen aufbewahrt, die sich anfangs fast gar nicht verfärbten; es löste sich in W. unter starker Knallgasentwicklung. Ra färbt die Flamme nicht sehr stark.

Später verfärbten sich die Fläschchen aus geschmolzenem Quarz tintenschwarz, während kristallinischer Quarz gegen Ra ganz unempfindlich ist (cf. MIETHE, Ann. der Physik [4] **19**. 633; C. **1906**. I. 1185). Beim Erhitzen verschwindet die Färbung unter Auftreten einer grünen Luminiszenz.

Schliefslich wird das „grüne Linienspektrum" des Stickstoffs untersucht, wie es bei tiefer Temperatur in ganz sauerstofffreiem Stickstoff u. cylindrischen Spektralröhren auftritt. Das Rohr wird in fl. Luft gekühlt und mit einem sehr starken Strom erregt. Die blauen und violetten Banden des gewöhnlichen Spektrums sind durch einige ganz scharfe und ziemlich feine Linien ersetzt. Im Original sind die Absorptionsspektren der Edelerden abgebildet. (Naturw. Rundsch. **21**. 417—19. 16/8. Charlottenburg. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

William Crookes, *Über das Ultraviolettspektrum des Ytterbiums.* Vf. berichtet über die spektroskopischen Unterss. von Ytterbium, das nach verschiedenen Methoden gereinigt worden ist. Er hat auch ein Präparat URBAINs untersucht, das durch Fraktionierung der Nitrate mit verd. HNO_3 gewonnen war und von der hartnäckigsten Verunreinigung mit Thulium frei sein sollte. Zur Unters. diente ein Spektrograph mit Quarzgitter u. das Funkenspektrum von Nitratlösungen zwischen Pt-Polen. Das Photogramm liefs sehr geringe Verunreinigungen mit Thulium, Cu und Ca erkennen. (Proc. Royal. Soc. London **78**. Serie A. 154—56. 18/8. [28/6.].) MEUSSER.

G. R. White, *Ferromanganananoden in Lösungen von kaustischer Soda.* Bei der anodischen Elektrolyse von Ferromangan in alkal. Lsg. entsteht bald rotes Permanganat, bald grünes Manganat. Andererseits ist bekannt, dafs Permanganat in alkal. Lsg. beim Kochen in Manganat übergeht. Die genauere Unters. ergab, dafs das Auftreten der grünen Farbe bei der Elektrolyse stets auf die Ggw. von reduzierenden Verunreinigungen zurückzuführen ist. Werden diese ausgeschlossen, so entsteht nur Permanganat sowohl in 2%iger, wie in 10%iger KOH-Lsg.; nur bei erhöhter Temperatur (95°) tritt die Reduktion zu Manganat ein. Diese wird durch die Einw. des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs bewirkt; eine spontane O-Entw. konnte auch im Verlaufe von 3 Monaten nicht beobachtet werden. Während der Elektrolyse bei 95° entsteht auch Ferrat, und Eisen wird an der Kathode niedergeschlagen. Metallisches Mangan kann anodisch leicht zu Permanganat oxydiert werden. Durch die Einw. von Mangan auf KOH ohne Strom entsteht $Mn(OH)_2$, und diese kann elektrolytisch zu MnO_2, aber nicht zu Permanganat oxydiert werden. Daraus geht hervor, dafs die anodische Bildung von Permanganat unmittelbar erfolgt, ohne dafs intermediär eine niedere Oxydationsstufe gebildet wird. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 502—13. Juni. CORNELL-Univ.) SACKUR.

Lise Meitner, *Über die Absorption der α- und β-Strahlen.* Die Vfin. untersucht die von induziertem ThB ausgehenden Strahlen mittels eines Elektroskops. Das induzierte Blech wird mit immer dünneren Lagen von Folie bedeckt und der Sättigungsstrom gemessen. Die Abklingung während der Messung wird berechnet und in Betracht gezogen. Da in dicken Schichten nur die β-Strahlen, in dünnen die α- + β-Strahlen wirksam sind, kann man den Einfluſs beider Strahlenarten aus den Beobachtungen berechnen. Die Diagramme Blättchendicke — log J werden für Al, Sn, Cu, Ag, Au und Pt und für beide Strahlenarten gezeichnet. Für die α-Strahlen ist der Absorptionskoeffizient eine Funktion der Dicke, und zwar wächst er mit der Dicke der durchstrahlten Schicht für schwere Metalle rascher als für leichte. Bei den kleinsten Dicken werden die Kurven etwas unregelmäſsig. Die Absorption ist der Wurzel aus dem At.-Gew. angenähert proportional (die Konstante schwankt zwischen 138 und 193). Eine Al-Schicht von 39 μ Dicke macht die α-Strahlen schon unwirksam, dem entspricht eine Luftschicht von 6,3 cm. — Bei den β-Strahlen ist eine Sekundärstrahlung vorhanden. Auch für die β-Strahlen wächst die Absorption mit der D., aber langsamer als diese. Der Absorptionskoeffizient nimmt anscheinend mit der Dicke der Schicht ab, weil die Sekundärstrahlung die Verhältnisse kompliziert. (Physikalische Ztschr. **7**. 588—90. 1/9. [Juni.] Wien.) W. A. Roth-Greifswald.

I. Bellucci und **N. Parravano**, *Über die Konstitution einiger Plumbate.* (Z. f. anorg. Ch. **50**. 107—16. — C. **1905**. I. 1552; C. **1906**. I. 220.) Roth-Cöthen.

I. Bellucci und **N. Parravano**, *Über eine neue Reihe isomorpher Salze.* (Z. f. anorg. Ch. **50**. 101—6. — C. **1905**. I. 1632; **1906**. I. 222.) Roth-Cöthen.

Organische Chemie.

Gertrud Woker, *Die Beziehungen zwischen Struktur und Geruch in organischen Verbindungen.* Der Geruch von Verbb. wächst im allgemeinen mit ihrer Flüchtigkeit; dies gilt besonders für ungesättigte Verbb. Es zeigt sich, daſs Verbb. mit Doppelbindungen häufig angenehm, solche mit dreifachen dagegen unangenehm riechen. Sind an einem C-Atom alle H-Atome substituiert, und zwar mindestens zwei davon durch identische Gruppen, so hat die Verb. gewöhnlich einen kampferartigen Geruch. Die Ggw. mehrerer doppelter oder dreifacher Gruppen verstärkt den Geruch, ebenso wirkt die Anwesenheit eines ungesättigten Atoms oder von Phenyl- oder Naphtylgruppen. Verschiedene Gruppen, die einzeln den Geruch fördern, können sich gegenseitig beeinträchtigen. Dies ist z. B. der Fall bei den Derivaten der Harnsäure, die positive Imidogruppen und negative Carbonylgruppen enthalten. Alle diese Regelmäſsigkeiten werden durch ausführliche Tabellen belegt. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 455—73. Juni. Bern.) Sackur.

W. Will, *Über die Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine.* Aus Glycerin erhält man durch Erhitzen mit 0,5—5%ig. H_2SO_4 oder mit HCl-gesättigtem Glycerin Kondensationsprodd. weder in nennenswerten Mengen, noch in genügender Reinheit. Dagegen entsteht durch 7—8-stünd. Erhitzen von Glycerin in der Weise, daſs die höher siedenden Anteile zurückflieſsen, das abgespaltene W. aber abdestilliert, bis zu 60% *Diglycerin*, daneben etwas Tri- und Polyglycerin. Diglycerin ist eine wasserhelle, süſs schmeckende Fl., Kp_{9}. 245—250°, D. 1,33; ll. in W. Die Viskosität ist 11-mal gröſser als die des Glycerins. Beim Nitrieren liefert *Tetranitrodiglycerin*, $C_6H_8O_{13}N_4$; zähfl. Öl, unl. in W., ll. in organischen Lösungs-

mitteln. Es detoniert leicht durch Stoß oder Initialzündung und zeigt in Kieselgurmischung fast die gleiche Sprengwirkung wie Trinitroglycerin, ist aber weniger empfindlich als dieses. Da es auch bei sehr hohen Kältegraden fl. oder wenigstens zähe bleibt, eignet es sich als Zusatz bei der Herst. schwer gefrierbaren Nitroglycerins. Man isoliert es zu dem Zweck nicht, sondern erhitzt Glycerin wie oben angegeben, verdünnt mit frischem Glycerin auf 20—25% Diglyceringehalt u. nitriert das Gemisch. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1. 231—32. 1/7. Vortrag auf d. intern. Kongreß f. angew. Chem. in Rom [27/4.] Neubabelsberg. Centralstelle f. wissenschaftl.-techn. Unters.) BLOCH.

Otto Stillich, *Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure.* II. Mitteilung. *Sulfoessigsäure und aromatische Amine.* (Vgl. S. 751.) Auf aromatische Amine wirkt Sulfoessigsäure analog der Essigsäure acylierend; sie zeichnet sich als Acylierungsmittel durch Beständigkeit in der Hitze und Geruchlosigkeit aus. Mit primären Aminen entstehen neutrale Salze, die durch Erhitzen unter Abgabe von W. in das Aminsalz des ω-Sulfoacetylamids, $RNH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_3R$, übergehen; primäre Amine, deren Basizität durch saure Gruppen stark herabgedrückt ist, werden nicht sulfoacetyliert. *Methylanilin* wird nicht sulfoacetyliert, dagegen gibt es im Überschuß bei 2-stünd. Kochen mit Sulfoessigsäure unter CH_2-Abspaltung das Anilinsalz des Sulfoacetanilids. Mit berechneten Mengen von NaOH oder Na_2CO_3 entstehen aus den Aminsalzen der Sulfoacetylamide die Na-Salze derselben. Beim Erwärmen mit überschüssiger 12%ig. NaOH wird die Sulfoacetylgruppe leicht, mit verd. Sodalsg. oder Mineralsäuren nur langsam abgespalten.

Experimenteller Teil. *Saures Anilinsulfoacetat*, $(C_6H_5NH_2)C_2H_3O_5S$; man löst Sulfoessigsäure in Aceton u. versetzt tropfenweise mit Anilin; weiße Kristalle (aus absol. A.), F. 187—188°, gibt mit Anilin *neutrales Anilinsulfoacetat*, weiß, F. 125—151°, unl. in Aceton und Ä., zerfällt beim Umkristallisieren aus A. in das saure Salz und in Anilin, beim Erhitzen in das *Anilinsalz des ω-Sulfoacetanilids;* zu seiner Darst. erhitzt man 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure (ca. 68%ig.) mit 2¾ Mol.-Gew. Anilin ½ Stunde im Ölbad auf 200°; schiefwinklige Prismen, F. 229—231°; *Na-Salz des ω-Sulfoacetanilids*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$; perlmutterglänzende, quadratisch abgestumpfte Blättchen (aus W.), F. 283—284°, die wss. Lsg. reagiert auf Lakmus neutral. — *Neutrales Sulfoacetat des p-Phenetidins*, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_3)_2 \cdot C_2H_2O_5S$; aus Sulfoessigsäure u. überschüssigem Phenetidin; weiße, stumpfe Nadeln (aus absol. A.), l. in h. W., unl. in Aceton, Ä. und Bzl., schmilzt bei ca. 146° zu einer trüben Fl., welche bei ca. 170° klar wird. — *Sulfoacetyl-p-phenetidin;* zur Darst. des *p-Phenetidinsalzes*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3 \cdot NH_3 \cdot C_6H_4OC_2H_5$, erwärmt man 2 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure mit 3 Mol.-Gew. Phenetidin allmählich an und dann ½ Stunde im Ölbad von 200° Temperatur. Verzweigte Nadeln, sintern bei 224°, F. 233—240° zu einer schwach gelben Fl. *Na-Salz*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3Na$; spitze, verästelte Nadeln (aus absol. A.), F. ca. 270° zu einer trüben Fl., die bei 290° noch nicht klar ist, nimmt beim Umkristallisieren aus W. $2H_2O$ auf. — *Sulfoacetylanisidin; p-Anisidinsalz*, man erhitzt 2¼ Mol.-Gew. Anisidin mit 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure 40 Minuten im Ölbad von 160—170°; Nadeln (aus A.), sintern bei 220°, F. 224—227° zu einer dunkelroten Fl. *Na-Salz*, $CH_3OC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3Na \cdot H_2O$, perlmutterglänzende, rechteckige Blättchen (aus verd. A.), erweichen bei ca. 269°, zers. sich bei weiterem Erhitzen allmählich. — *Sulfoacetyl-o-toluidin; o-Toluidinsalz*, $CH_3C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_3C_6H_4CH_3$; man erhitzt 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin ½ Stde. lange zum Sieden; schwach bläuliche, spitze Nadeln (aus A.), sintern bei 180°, F. 189—190°. *Na-Salz*, $CH_3C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$, verzweigte, rechtwinklige, prismatische Nadeln (aus verd. A.), F. 223—224°. — *Sulfoacetyl-α-naphtylamin; α-Naphtylaminsalz*; man

Ölbad von 190—200°; weifs, verfärbt sich rasch, wl. in Aceton, zers. sich beim Umkristallisieren in W. zum Teil in Naphtylamin und Sulfoacetylnaphtylamin. *Na-Salz*, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CH_2SO_3Na$; Nadeln (aus A.), F. 285—287°. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 51—56. 11/7. [3/7.] Berlin. Chem. Lab. d. landw. Hochschule.) BLOCH.

Rudolf Wegscheider u. **Erich Frankl**, *Untersuchungen über die Veresterung zwei- und mehrbasischer Säuren.* XIV. Abhandlung: *Über inaktive Asparaginsäure.* Wenn die Aminogruppe positivierend wirkt (vgl. WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie **26**. 1275; C. **1906**. I. 669), so muſs das der NH_2-Gruppe benachbarte Carboxyl nicht nur das sterisch behinderte, sondern auch das schwächer saure sein. Es wäre dann die Veresterung des von der NH_2-Gruppe entfernteren CO_2H nicht bloſs durch HCl u. A., sondern auch bei der Einw. von Halogenalkylen auf saure Salze zu erwarten, also bei Asparaginsäure stets die B. von 2-Aminobernstein-4-äthylestersäure, PIUTTIS β-Estersäure (Gaz. chim. ital. **17**. 127; **18**. 457. 472. 478), $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, während diese beiden Rkk. sonst meist verschiedene Estersäuren geben. Wahrscheinlich stehen die Tatsachen mit dieser Erwartung im Einklang, doch konnte die Unters. bei der Schwierigkeit der Isolierung der Estersäuren (insbesondere bei Ggw. von NH_4Cl und anderen Salzen), bei ihrer Verseifbarkeit u. der geringen Beständigkeit der Asparaginsäure nur unvollständig durchgeführt werden.

Versuche: *Inaktive Asparaginsäure*, $C_4H_7O_4N$. Man stellt nach H. SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2929) aus Asparagin aktive Asparaginsäure her, kristallisiert diese einmal um und erhitzt bis zum vollständigen Verschwinden der optischen Aktivität (6—7 Stdn.) mit nicht mehr als 1 Äquivalent HCl (D. 1,107) auf 170—180° in einer PFUNGSTschen Röhre; bei allzulangem Erhitzen bildet sich auch Fumarsäure. Gibt mit Alkohol und HCl hauptsächlich β-Estersäure, unerhebliche Menge von α-Estersäure und Neutralester. — Die *Silbersalze der inaktiven Asparaginsäure* herzustellen, ist schwierig. Beim Lösen der S. in der berechneten NH_3-Menge unter Erwärmen und Zusatz von $AgNO_3$ fallen Salze mit dem zu niedrigen Gehalt von 39—45% Ag, statt des berechneten von 62,5% aus. Lagg. der S. in der für das Neutralsalz berechneten NH_3-Menge geben Salze mit 50,0—50,3% Ag. Fügt man die berechnete $AgNO_3$-Menge zu, filtriert und versetzt die Lsg. neuerdings mit $AgNO_3$, so erhält man noch eine Fällung mit gleichem Ag-Gehalt. Die Gesamtausbeute ist höher als der theoretisch zu erwartenden Menge Neutralsalz entspricht. Die Analysenresultate nähern sich den für eine *Verb. von saurem Salz* + *$AgNO_3$* berechneten. Bei Fällung in überschüssiger NH_3 erhöht sich der Ag-Gehalt auf 58—60%, die Ausbeute wird aber bedeutend verschlechtert. Am vorteilhaftesten sind Fällungen in Lagg. von 1 Mol. S. + 3 Mol. NH_3, die durchschnittlich 59—61% Ag enthalten. Auf vorsichtigen Zusatz von HNO_3 zu der Lsg. des Ag-Salzes in NH_3 fällt ein voluminöses, erst nach längerem Stehen und kräftigem Reiben kristallinisch werdendes Salz mit 47,6% Ag aus. — Die Veresterung der Silbersalze mit Äthyljodid ergab den Neutralester, freie (nicht mehr an Ag gebundene) Asparaginsäure und β-Asparaginäthylestersäure. Es entsteht vermutlich HJ, welches aus dem Ag-Salz saures asparaginsaures Ag freimacht; aus diesem wird mit Äthyljodid dann β-Estersäure gebildet. — Die Halbverseifung des Neutralesters lieferte nur Asparaginsäure, keine Estersäure. — Die Einw. von Äthyljodid auf das saure Kaliumsalz der Asparaginsäure (feste, glasartige, zerfliefsliche M.) ergibt ein Gemisch von KJ u. Asparaginsäure. Veresterte Substanz wird wahrscheinlich durch gebildetes HJ verseift. — Bei Einw. von Alkohol auf Asparaginsäure bei 93° bleibt die S. fast unverändert, bei 150—160° erhält man neben wesentlich unveränderter S. CO_2, und

bei 200° wird die S. zers. unter B. einer zähen, sirupösen Masse. (Monatshefte f. Chemie **27**. 487—501. 21/8. [28/4.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

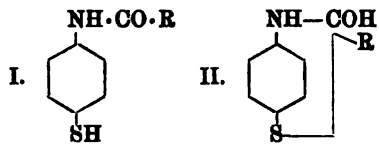
Giacomo Ponzio, *Über eine neue Darstellungsweise sogenannter primärer Dinitrokohlenwasserstoffe.* (Vergl. S. 950.) Bei Einw. von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Benzaldoxim in wasserfreiem Ä. entstehen 16% *Benzaldoximperoxyd*, 16% *Benzyldioximperoxyd*, 12% *Benzaldehyd* und 50% *Phenyldinitromethan*. — *Benzaldoximperoxyd*, $C_6H_5CH:NOON:CHC_6H_5$, aus Chlf. durch A. weiße Kristallblättchen, F. 105° unter Zers., unl. in Ä. Der mit H_2O-Dampf überdestillierte Benzaldehyd wurde als *Hydrason*, $C_6H_5CH:NNHC_6H_5$, F. 156°, identifiziert, während das nichtflüchtige *Peroxyd des Benzildioxims*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, aus A. in Kristallen, F. 115°, erhalten wurde. — *Phenyldinitromethan*, $C_6H_5CHN_2O_4$, aus Lg. Kristalle, F. 79°, entstand bei Einw. von 2 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Benzaldoxim bis zu 75%, neben nur 20% Benzaldehyd, und wurde als K-Salz, $C_7H_5KN_2O_4$, analysiert. — Bei Einw. von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. p-Toluylaldoxim entstehen: a) *Peroxyd des p-Toluylaldoxims*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (Ausbeute 16%), Blättchen (aus Chlf.), bei 121° sich unter schwacher Explosion zers., unl. in k. A. und Ä., das zum Vergleich noch nach der BECKMANNschen Methode aus einer äth. Lsg. von Toluylaldoxim durch HNO_2 gewonnen wurde. — b) *p-Toluylaldehyd* (Ausbeute 10%), charakterisiert durch sein *Hydrason*, $C_6H_4(CH_3)CH:N_2HC_6H_5$, aus A. gelbliche Blättchen, F. 114° [HANZLICK und BIANCHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1286; C. **99**. II. 706): 108°]. — c) *Peroxyd des p-Tolyldioxims*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (Ausbeute 15%), aus A. weiße, glänzende Nadeln, F. 143°, swl. in PAe. und k., wl. in w. A., l. in Ä., Chlf. und Bzl. Ließ sich (1 g) nach ANGELI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 479), gel. in 30 ccm w. A., mit 1,8 g Zinkpulver u. 0,5 g mit A. verd. Eg. in das bereits von STIERLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 382) beschriebene *Dioxim des p-Tolyls*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, F. 225°, überführen, das danach als ein Syndioxim nebenstehender Formel anzusehen ist. Mit NaOCl bildet es in NaOH-Lsg. das Peroxyd, F. 143°, zurück. — d) *p-Tolyldinitromethan*, $CH_3 \cdot C_6H_4CHN_2O_4$ (Ausbeute 50%), aus PAe. weiße Blättchen, F. 77°, l. in allen Solvenzien außer in k. PAe., gegen 130° sich zers. unter Zurücklassung von *p-Toluylsäure*, $CH_3C_6H_4CO_2H$. — K-Salz, $CH_3C_6H_4CKN_2O_4$, aus A. gelbe Blättchen, sll. in w. W., wl. in w. A. — Ag-Salz, $C_8H_7O_4N_2Ag$, aus W. gelbe, lichtbeständige Nadeln, fast unl. in k. W. — Bei Einw. von 2 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. des Oxims entsteht der Dinitrokohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 75% des Oxims neben 20% des p-Toluylaldehyds.

$$CH_3C_6H_4C(=NOHHON=)CC_6H_4CH_3$$

Bei Einw. von 1 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Anisaldoxim in äth. Lsg. entstehen: a) *Anisaldehyd* (Ausbeute 16%), identifiziert durch sein *Hydrason*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus A. Kristalle, F. 121° (vgl. RUDOLPH, LIEBIGs Ann. **248**. 103). — b) Geringe Mengen des *Peroxyds des Dioxims des Anisyls* (aus A.), weiße Prismen, F. 113°, wl. in k. A. und PAe., l. in Ä., Chlf. und Bzl., das zum Vergleich noch, ausgehend vom Anisyl, $CH_3OC_6H_4COCOC_6H_4OCH_3$, erhalten wurde. Letzteres läßt sich in quantitativer Ausbeute aus Anisoin, $CH_3OC_6H_4CHOHCOC_6H_4OCH_3$, in Eg.-Lsg. durch Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lsg. gewinnen und wurde durch Erhitzen in alkoh. Lsg. mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und NaOH am Rückflußkühler in das *Dioxim*, aus Bzl. weiße Nadeln, F. 195°, übergeführt, das dann mit NaOCl das Peroxyd lieferte. — c) *Anisyldinitromethan* (*p-Methoxyphenyldinitromethan*), $CH_3OC_6H_4CHN_2O_4$ (Ausbeute 72%), aus PAe. feine Nadeln, F. 34°, gegen 130° sich zers. unter B. von *Anissäure*, F. 182°; l. in fast allen organischen Solvenzien, außer in PAe. — K-Salz, $C_8H_7O_5N_2K$, aus W. oder A. rote Blättchen, die besonders im ersteren Falle sich in gelbe Prismen verwandeln, diese Veränderung aber weniger schnell, wenn sie aus A. umkristallisiert und an der Luft oder im

Vakuum getrocknet werden, zeigen. — Ag-Salz, $C_9H_7O_5N_2Ag$, aus W. gelbrote, lichtbeständige Blättchen. — Bei Einw. von N_2O_4 (1 Mol.) auf Piperonaldoxim (1 Mol.) wurden neben 12% *Piperonal*, F. 36°, 70% *Piperonyldinitromethan*, $CH_2O_2C_6H_3CHN_2O_4$, erhalten. Aus PAe. weiße Blättchen, F. 72°, gegen 130° sich zers., l. in den üblichen Solvenzien. — K-Salz, $C_9H_6KO_6N_2$, gelbe Prismen, wl. in k. W., swl. in k. A. — Ag-Salz, $C_9H_6O_6N_2Ag$, aus W. rote, lichtbeständige Nadeln. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 118—28. 15/7. Turin. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

O. Hinsberg, *Über Isomeriefälle bei ar-Thioverbindungen.* Dem aus der Schmelze von Anilin, salzsaurem Anilin und S isolierten Dithioanilin vom F. 76—77° (Acetylverb. 182°) erteilte Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1130; C. 1905. I. 1231) die Formel eines o,p-Dithioanilins. Diese Konstitution kann ihm aber unmöglich zukommen, denn bei der Reduktion entsteht keine Spur von o-Aminophenylmerkaptan. Tatsächlich ist die Verb. identisch mit dem Schmidtschen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 1171) *p,p-Dithioanilin*, ihre Acetylverb. existiert in 2 isomeren Formen, von denen Schmidt nur die höher schmelzende, Vf. die niedriger schmelzende erhielt, woraus sich die Annahme der Verschiedenheit der Grundsubstanz erklärt. Das höher schmelzende Dithioacetanilid geht bei der Reduktion glatt in *p-Acetaminophenylmerkaptan* über; auch dieses existiert in zwei leicht ineinander übergehende Formen, eine farblose und eine gefärbte, und ihre Isomerie drückt Vf. in den Formeln I. u. II. aus. Danach ist das farblose Isomere das echte Merkaptan, das gefärbte Isomere enthält den Doppelring.



— Beim Methyläther u. der Diacetylverb. des Merkaptans hört die Isomerie auf, Dithiobenzanilid und Benzylidendithioanilin erhielt Vf. nur in einer Form, Benzaminophenylmerkaptan aber wieder in Form zweier Isomeren wie bei der Acetylverb. Über das Wesen der Isomerie der beiden Dithioacetanilide läßt sich vorläufig noch nichts sagen.

Experimenteller Teil. *p,p'-Dithioanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; verbesserte Darst. siehe Original. Das p,p'-Dithioanilin wird durch h. alkoh. KOH in p-Aminophenylmerkaptan (*Phenyldisulfid* neben anderen Prodd. auch in Phenylmerkaptan) übergeführt. — *α-Dithioacetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; aus p,p'-Dithioanilin, Essigsäureanhydrid und Wasser oder auch bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid; F. 182°, kaum l. in W., l. in A. und Eg., geht beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen in das isomere *β-Dithioacetanilid* über, das auch bisweilen direkt bei der Acetylierung des Dithioanilins entsteht; spitze Nadeln (aus A.), Nädelchen (aus Eg.), F. 215—216°. — *p-Aminophenylmerkaptan*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SH$; wird dargestellt aus p,p'-Dithioanilin, Zinkstaub u. HCl; farbloses unangenehm riechendes Öl, ll. in Mineralsäuren u. Alkali, wird an der Luft rasch oxydiert zu p,p'-Dithioanilin. — *p-Acetaminophenylmerkaptan*, $C_8H_9ONS = HS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$; man erhitzt 5 g Dithioacetanilid, 120 ccm Essigsäure (1 Tl. Eg. und 2 Tle. W.), 2—3 ccm verd. HCl u. etwas Al-Pulver zum Sieden; es entstehen so hellgelbe Blättchen eines Gemisches der beiden Isomeren; zur Gewinnung der farblosen Modifikation (I.) versetzt man diese Blättchen in k. alkal. Lsg. mit HCl bis zur sauren Reaktion und wäscht das sich abscheidende weiße Pulver bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit k. W., oder man löst bis zur Sättigung in sd. W. und läßt das Prod. sich unterhalb 70° ausscheiden; entsteht auch vornehmlich aus verd. Lsgg.; schneeweiße Schuppen, sintern bei ca. 145°, F. 154° zu einer gelben Fl., die zur gelben Modifikation erstarrt; l. in W., ll. in A. und Eg., die wss. Lsg. zeigt leichten Merkaptangeruch und wirkt auf Lackmus schwach rötend.

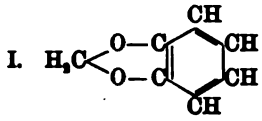
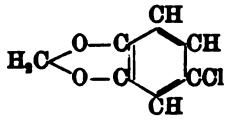
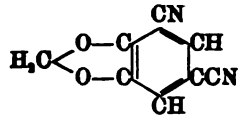
gibt mit Bleiacetat einen schokoladebraunen, mit $AgNO_3$ einen gelben Nd., wandelt sich zwischen 100 u. 137° oder im Sonnenlicht in die gelbe Modifikation (II.) um; zu ihrer Darst. löst man das Rohprod. bis zur Sättigung in sd. W. und läßt auf ca. 70° erkalten, oder man läßt eine alkoh. Lsg. davon bei Zimmertemperatur verdunsten; gelbrote Blättchen oder flache Prismen, F. 154°, farblos l. in W. und organ. Lösungsmitteln. — Die Salze leiten sich von der farblosen Modifikation ab. — *p-Acetaminothiophenolmethyläther*, $C_9H_{11}ONS = CH_3S \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$; aus dem Pb- oder Ag-Salz des Merkaptans, Jodmethyl u. Methylalkohol; aus der verd. alkoh. Lsg. des Merkaptans, NaOH und Jodmethyl auf dem Wasserbad; aus dem Na-Salz in verd. methylalkoh. Lsg. u. methylschwefelsaurem Kalium bei 170°; durch Zusatz von Jodmethyl zu einer Pyridinlsg. des Merkaptans; farblose Blättchen (aus W.), Nadeln (aus verd. A.), F. 128°, ll. in A., Eg. und Ä., l. in W. — *Diacetylaminophenylmerkaptan*, $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot COCH_3$; aus Acetaminothiophenol in verd. NaOH und Essigsäureanhydrid unter Kühlung oder aus dem Thiophenol und Essigsäureanhydrid beim Kochen; farblose Blättchen (aus W.), F. 144°, l. in W., ll. in A. und Eg., spaltet bei kurzem Erwärmen mit NaOH das Acetyl am S ab.

Benzylidendithioanilin, $C_{26}H_{20}N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH : NHC_6H_4 \cdot S \cdot)_2$; aus p,p'-Dithioanilin u. 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in A., gelbe Nädelchen (aus A.), F. 136°, kaum l. in W., wl. in Ä., l. in A., ll. in Eg., spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren sofort Benzaldehyd ab. — *Dithiobenzanilid*, $C_{26}H_{20}O_2N_2S_2 = (C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot)_2$; aus p,p'-Dithioanilin und 2 Mol. Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad; farbloses, kristallinisches Pulver, F. 264°, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *p-Benzaminothiophenol*, $C_{13}H_{11}ONS = HS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$; man erwärmt Dithiobenzanilid mit Eg., Al-Pulver und wenig konz. HCl; zur Darst. der farblosen Modifikation (vgl. I.) löst man die so erhaltenen hellgelben Kristalle in verd. NaOH und säuert in der Kälte mit HCl an; Blättchen, sintern bei 165°; F. 180° zu einer gelblichen Fl.; wl. in W., ll. in A. u. Eg.; die verd. alkoh. Lsg. gibt mit Bleiacetat einen braunen, mit $AgNO_3$ einen gelben Nd.; gibt mit $FeCl_3$ oder Ferricyankalium Dithiobenzanilid. Gelbe Modifikation (vgl. II.); aus der farblosen Modifikation durch Erhitzen bis zum Schmelzen oder durch Umkristallisieren aus A.; schwefelgelbe Nadeln, F. 182°, wl. in W., die Lsgg. sind ungefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2427—36. 21/7. [28/6.] Freiburg i/B.) BLOCH.

Efisio Mameli, *Über das Methylenbrenzkatechin und einige seiner Derivate.* Das *Methylenbrenzkatechin*, die Grundsubstanz des *Safrols*, *Isosafrols*, *Piperonals* u. *Apiols*, ist bisher nur von MOUREU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 388. 654; C. **96**. I. 995) erhalten worden. Weit glatter läßt es sich gewinnen, wenn man, vom *Aminomethylenbrenzkatechin* (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 422; C. **1906**. I. 189) ausgehend, dieses diazotiert. Mittels der SANDMEYERschen Rk. kann man dann auch die bisher unbekannten Halogenderivate des Methylenbrenzkatechins und durch Einw. von HNO_3 auf dieses letztere die entsprechenden Nitroderivate darstellen, die bisher nur auf indirektem Wege erhalten worden waren.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von **Enrico Boi**. *Methylenbrenzkatechin* (*3,4-Methylen-3,4-dioxybenzol*), $C_7H_6O_2$ (Formel I.). B. Eine wss. Lsg. von 17,4 g Aminomethylenbrenzkatechinchlorhydrat in wenig W. wird nach Zusatz von 15 ccm konz. HCl bei 0—3° unter fortwährendem Rühren mit 8,6 g $NaNO_2$ in sehr wenig W. diazotiert, in eine Lsg. von 1 g NaOH in sehr wenig W. gegossen und langsam mit 67,5 g $SnCl_2$ versetzt. Farbloses Öl, von angenehmem Geruch, Kp. 170—173°. Reagiert mit HNO_3, D. über 1,44—1,52°, explosionsartig unter B. von *Dinitromethylenbrenzkatechin*, F. 101°, u. liefert mit HNO_3, D. 1,4, die entsprechende *Mononitroverb.*, F. 148°. — *Chlormethylenbrenzkatechin* (*1-Chlor-3,4-methylen-3,4-dioxy-*

brenzkathechinchlorhydrat wurde mit einer Lsg. von Natriumhypophosphit und $CuSO_4$ nach ANGELI (Gaz. chim. ital. **21**. II. 258) versetzt. Farbloses Öl, Kp. 185 bis 187°. Liefert mit kons. HNO_3 ein nicht näher untersuchtes *Nitroprod.*, F. 128°.

I.  II.  III. 

Das entsprechende *Bromderivat* wurde aus einer bei 0° mit 10 g $NaNO_2$ diazotierten Lsg. von 18,5 g Aminomethylenbrenzkatechinsulfat durch Zers. mit 37 g KBr, 7 g Natriumhypophosphit und 12,4 g $CuSO_4$ erhalten. Öl, $C_7H_5O_2Br$, Kp. 226—228°, ll. in Bzl., Ä., Lg., wl. in A., unl. in W., färbt sich mit kons. H_2SO_4 rot und reagiert lebhaft mit kons. HNO_3. Die analog der Br-Verb. gewonnene *Jodverb.* $C_7H_5O_2J$ bildet ein Öl, Kp. 257—258°, Kp_{20}. 156—157°. — Das bereits verschiedentlich beschriebene *Nitril der Piperonylsäure* (Formel III.) erhielt Vf. durch Zers. der aus dem Sulfat des Aminomethylenbrenzkatechins erhaltenen Diazolsg. mittels KCN u. $CuSO_4$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 101—8. 15/7. [Mai.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

John Johnston, *Affinitätskonstanten von amphoteren Elektrolyten.* I. *Methylderivate von p-Aminobenzoesäure und Glycin.* In vorliegender Unters. sollte der Einfluſs der Einführung von Methyl auf Basizitäts- und Säurekonstante in einer Aminosäure festgestellt werden. Als Methoden zur Feststellung der Änderungen für k_b (Basizitätskonstante) verwendete Vf. die katalytische von WALKER u. WOOD (J. Chem. Soc. London **83**. 484; C. **1903**. I. 1113) die Löslichkeitsmethode von LÖWENHERZ, die Verteilungsmethode von FARMER und WARTH (J. Chem. Soc. London **85**. 1713; C. **1905**. I. 439). Die Aciditätskonstante k_a erhielt Vf. durch Leitfähigkeitsmessungen oder nach der Methode der Salzhydrolyse nach SHIELDS (Z. f. physik. Ch. **12**. 167; C. **93**. I. 920). Die Temperatur für alle Messungen ist 25°.

p-Aminobenzoesäuremethylester aus dem Hydrochlorid des Esters durch NH_3, weiſse Tafeln vom F. 112°. Als Mittel für $\frac{k_b}{K}$ wurde gefunden 200 (K = *K.* des W.). — *p-Aminobenzoesäureäthylester*, B. wie voriges. Weiſse Nadeln mit F. 91°. $k_{b/K}$ = 238. Das Hydrochlorid, $C_6H_4(COOC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$, bildet weiſse Platten mit F. 206—207°. — *p-Methylaminobenzoesäure*, $C_6H_4(NHCH_3)COOH$. B. aus 25 g S. gel. in 8%ig. Na_2CO_3-Lsg. und Methylsulfat in der Kälte. Weiſse, getrocknete, gelbe Nadeln mit F. 144—145°, l. in A., wl. in k. W., $k_{b/K}$ als Mittel nach verschiedenen Methoden ist 137. — *Methyl-p-aminobenzoesäuremethylester*, $C_6H_4(NH \cdot CH_3)(COOCH_3)$. B. aus dem vorigen wie der Ester der unsubstituierten S., weiſse Blättchen mit F. 75—76°; l. in A., swl. in W. $k_{b/K}$ = 173. — *p-Dimethylaminobenzoesäure*, $C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot COOH$. B. durch Einw. von Methylsulfat auf die Monomethylverb. weiſse Nadeln, F. 235—236°, wl. in Ä., unl. in W. $k_{b/K}$ = 269, k_a = $0{,}94 \cdot 10^{-5}$. — *p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester*, $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOCH_3$, weiſse Blättchen mit F. 102°. $k_{b/K}$ = 276. — *p-Trimethylaminobenzoesäure* (*p-Bensbetain*), Würfel mit F. 255°, $k_{b/K}$ = 2667, k_a ist sehr klein. — *p-Bensbetainesterjodid*, $N(CH_3)_3J \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, farblose Kristalle, B. aus Methyljodid und dem vorigen. — *Glycinmethylesterhydrochlorid*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3 \cdot HCl$, weiſse Blätter, F. 175—176°. — $NH_2 \cdot CH_2COOCH_3$. $k_{b/K}$ = 18 000. — *Glycinäthylester*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. — *Dimethylglycin*, $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. $k_{b/K}$ = 88, k_a (Methode SHIELDS) = $1{,}4 \cdot 10^{-10}$. — *Trimethylglycin*, $N \cdot (CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COO$. Das Hydrochlorid bildet weiſse Kristalle.

$k_{b/K}$ = 72, k_a erwies sich < als 10^{-14}. — *Betainäthylesterchlorid*, $N(CH_3)_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. B. aus Methylchloracetat u. Trimethylamin in absol. A., weifse, hygroskopische Kristalle mit F. 143—144°, $k_{b/K}$ = 9000. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 82—102. 18/8. [31/5.] Dundee. Chem. Lab. Univ.-College.) MEUSSER.

Alexander Charles Cumming, *Affinitätskonstanten von amphoteren Elektrolyten. II. Methylderivate von o- und m-Aminobenzoesäuren.* Vf. berichtet über die Darst. einiger neuer Verbb. und deren physikalischen Konstanten, die wie in vorstehender Arbeit zum Teil erhalten wurden. *m-Aminobenzoesäuremethylesterhydrochlorid*, $COOMe \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ (Me = Methyl). Trockne HCl wurde durch eine kochende, methylalkoholische Lsg. der S. geleitet, die in einem Gefäfs mit Kühler war. Beim Abkühlen der Lsg. kristallisierte das Chlorid des Esters, bisweilen erst nach vorangehender Konzentration der Lsg. Das gleiche Verf. bewährte sich bei allen o- u. m-SS. Die obige Verb. schmilzt bei 201—202° unter Zers. Der Ester scheidet sich auf Zusatz von *Na*-Acetat zur Lsg. des Hydrochlorids als Öl ab. — *Monomethyl-m-aminobenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot Me$. B. aus m-Aminobenzoesäure u. Methyljodid durch Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 100°. Das entstandene Jodid bildet weifse Kristalle (F. 215°), l. in h. W. und A. Die freie S. bildet weifse Kristalle vom F. 147°. Aus dem Na-Salz der m-Aminobenzoesäure und Methylsulfat wurde eine orangefarbene Substanz vom F. 145°, die anscheinend ein Gemisch der mono- und dimethyl-Verb. war. Das gleiche Gemisch wurde mit Methyljodid erhalten. Die Hydrochloride der Verbb. gestatteten ihre Trennung. Die freien SS. verhalten sich allen Lösungsmitteln gegenüber gleich. — *Monomethyl-m-aminobenzoesäuremethylester*, $COOMe \cdot C_6H_4 \cdot NHMe$. B. nach dem oben angegebenen allgemeinem Verf. als unbeständiges Hydrochlorid. Der freie Ester, der durch Waschen mit W. aus letzterem entsteht, ist eine weifse Kristallmasse von angenehmen Geruch, ll. in Ä., unl. in W., schmilzt bei 72°. — *Dimethyl-m-aminobenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NMe_2$, entsteht bei wiederholter Behandlung der oben beschriebenen, orangefarbenen Substanz mit Methylsulfat und ist völlig weifs. — *Dimethyl-m-aminobenzoesäuremethylesterjodid*, $COOCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot J$, wurde auch dadurch erhalten, dafs m-Benzbetain in einer geschlossenen Röhre mit Methyljodid bei 30—40° 24 Stdn. gehalten wurde.

Die Derivate der *o-Aminobenzoesäurereihe* wurden hauptsächlich nach der Methode von WILLSTÄTTER und KAHN hergestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 411; C. **1904**. I. 941). — *Monomethylanthranilsäureäthylester*, $COO \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, bildet ein farbloses, nach Jasmin duftendes Öl, das unterhalb 18—20° erstarrt und dem Methylester sehr ähnlich ist, es ist ll. in Ä., unl. in W. und SS. Das Hydrochlorid ist ein kristallinisches Salz, l. in A., unl. in Ä., durch W. zers. — *Dimethylanthranilsäuremethylesterjodid*, $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$, entsteht, wenn auch in schlechter Ausbeute in äth. Lsg., was WILLSTÄTTER u. KAHN nicht beobachteten, besser in A. oder Aceton.

Bei dem Anthranilsäurehydrochlorid stellte Vf. fest, dafs das Verdünnungsgesetz der Hydrolyse, das für einfache Basen gilt, für amphotere Elektrolyte keine allgemeine Gültigkeit hat. Die $H^{\cdot}$-Konzentration für eine Verdünnung von $N/32$ fand er (bezogen auf Benzoesäure) = $30 \cdot 10^{-5}$, (bezogen auf Essigsäure) = $25 \cdot 10^{-5}$ in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen anderer Autoren. Die übrigen Einzelheiten der Messungen an den verschiedenen Verbb. können hier nicht referiert werden, es folgt daher nur die tabellarische Zusammenstellung wie im Original, auf das im übrigen wegen der Methoden zu verweisen ist. Me bedeutet Methyl, k_a, k_b, K haben die Bedeutung wie in vorstehender Arbeit:

o-Verbb.	k_a	$k_{a/K}$	k_b	$k_{b/K}$
$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COOH$	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^{6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	110
$C_6H_4 < \overset{NH_2}{COOMe}$	—	—	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$	143
$C_6H_4 < \overset{NH_2}{COOC_2H_5}$	—	—	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	126
$C_6H_4 < \overset{NH \cdot Me}{COOH}$	$0{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^{6}$	$0{,}94 \cdot 10^{-12}$	77
$C_6H_4 < \overset{NH \cdot Me}{COOMe}$	—	—	$33{,}6 \cdot 10^{-12}$	2780
$C_6H_4 < \overset{N \cdot Me_2}{COOH}$	$0{,}00023 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{5}$	$0{,}28 \cdot 10^{-12}$	23,5
$C_6H_4 < \overset{N \cdot Me_2}{COOMe}$	—	—	$60{,}5 \cdot 10^{-12}$	5000
$C_6H_4 < \overset{N \cdot Me_2}{\diagdown COO}$	$< 10^{-14}$	< 1	$0{,}28 \cdot 10^{-12}$	23,2
$C_6H_4 < \overset{N \cdot Me_2OH}{COOMe}$	—	—	sehr groſs	sehr groſs
m-Verbb.				
$C_6H_4 \cdot (NH_2)COOH$ . . .	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$	$13{,}5 \cdot 10^{6}$	$13{,}3 \cdot 10^{-12}$	1110
$C_6H_4 \cdot (NH_2)COOMe$ . . .	—	—	$43{,}6 \cdot 10^{-12}$	3600
$C_6H_4 \cdot (NH \cdot Me)COOH$ . .	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^{5}$	ca. $12 \cdot 10^{-12}$	1000
$C_6H_4 \cdot N(Me)_2COOH$ . . .	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^{5}$	$19{,}4 \cdot 10^{-12}$	1600
$C_6H_4 \cdot N(Me)_2 \cdot COOMe$ . .	—	—	$73 \cdot 10^{-12}$	6000
$C_6H_4 \cdot N(Me)_2 \cdot COO$ . . .	$< 10^{-14}$	< 1	$34 \cdot 10^{-12}$	2800
$C_6H_4 \cdot NMe_2OH \cdot COOMe$ . .	—	—	sehr groſs	sehr groſs

(Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 103—39. 18/8. [25/5.] Dundee. Chem. Lab. Univ. College.) MEUSSER.

James Walker, *Die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte. III. Methylierte Aminosäuren.* Vf. diskutiert die Resultate der beiden vorstehenden Arbeiten. Er geht dabei von dem Gleichgewicht in Lagg. einfacher Basen aus, die sich ebenso wie Aminobasen u. ihre Alkylderivate verhalten, indem sie mit W. Hydrate bilden und dadurch Anlaſs zur Entstehung von OH geben, z. B. nach:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH'_4 + OH'.$$

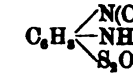
Gemäſs dieser Gleichung ist das Gleichgewicht in den Lagg. eine Funktion der Hydratbildung u. der Dissociation. Von beiden wird auch k_b beeinfluſst, während k_a nur mehr von der letzteren abhängt. Ebenso ist die Wrkg. der Substitution auf k_b abhängig von der dadurch bedingten Änderung der Hydratations- u. der Dissociationstendenz. Vf. stellt zunächst fest, daſs Substituenten, welche die K. einer S. vermehren, die einer Base verringern u. umgekehrt, und sucht an einzelnen Verbb. die Änderungen der Konstanten auf einen der beiden möglichen Einflüsse zurückzuführen. Bei den amphoteren Elektrolyten treten hierbei Schwierigkeiten auf, weil man es gleichzeitig mit S. und Base zu tun hat, und auſser der Möglichkeit der Dehydratation noch Ringbildung eintreten kann. Diese wird beide Werte (S. und Base) verringern. Als weiterer Faktor kommt noch die Stellung der Substituenten hinzu (stereochemischer Einfluſs). Dies ist z. B. beim Vergleich der o- u. p-Aminosäure und ihrer Mono- u. Dimethylsubstituenten erkennbar. Die m-Derivate stehen den p-Verbb. näher. Von diesem Standpunkt bespricht Vf. noch andere Verbb., zieht z. B. auch Aminoessigsäure und Methylsubstituenten in die Diskussion ein, kommt dann zu den Estern, die er mit den SS. in Parallele stellt. Zuletzt erwähnt

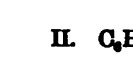
der Vf. auch die von CUMMING beobachtete Selbstverseifung des Esters o-C_6H_4·(N·Me_2·OH)·COOMe, die ein Zeichen der starken basischen Eigenschaften ist, die bei der Wrkg. auf Methylacetat einer Ätznatronlsg. äquivalent ist. Die saure Rk. der Chloride und Jodide dieser Betainester in W. ist auf die durch Hydrolyse entstehende Mineralsäure zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 140 bis 149. 18/8. [31/5.] Dundee. Chem. Lab. of Univ. College.) MEUSSER.

A. Babel, *Untersuchungen über die Bildungsweise des Methämoglobins.* Das *Methämoglobin* (DITTRICH, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **29**. 256) entsteht aus dem Oxyhämoglobin durch die Einw. der verschiedensten Stoffe. Um eine allgemeinere Beziehung zwischen der Wrkg. dieser chemischen Verbb. u. der Methämoglobinbildung aufzufinden, wurde für eine Reihe einfacher, analog konstituierter Körper von verschiedener Funktion wie Anilin, Phenol etc. die Anzahl g ermittelt, die in 20 ccm auf ca. 5% verd., defibrinierten Schweineblutes bei ungefähr 20° innerhalb 3 Stdn. das typische, rote Band des Methämoglobinspektrums von gleicher Intensität hervorzurufen. Für die untersuchten Verbb. ergab sich folgende Reihe, die mit dem Körper stärkster Aktivität beginnt: 0,000 01 g: salzsaures o-Aminophenol; 0,0001—0,0005 g: salzsaures p-Aminophenol, Chinon, Pyrogallol; 0,001—0,004 g: salzsaures p-Phenylendiamin, Hydrochinon, salzsaures Benzidin, salzsaures o-Anisidin, salzsaures o-Phenylendiamin; 0,01—0,016 g: o-Nitranilin, salzsaures Anilin, p-Nitranilin, salzsaures Dimethylanilin, Sulfanilsäure; 0,02 g: salzsaures m-Phenylendiamin, m-Nitranilin; 0,1—0,2 g salzsaures Benzylamin, Na-Salz der Sulfanilsäure und der Anthranilsäure, Resorcin. — Acetanilid, Benzamid, Phenylharnstoff und Benzanilid gaben bei 30° keine Rk. — Phenol koagulierte in der für die Rk. erforderlichen Menge bei 20° den Blutfarbstoff; bei 30° gaben 0,04 g die Methämoglobinreaktion. — Benzol gab bei 20° keine Rk.; bei 30° genügte ein Tropfen hierfür; ebenso verhielten sich Naphtalin, Anthracen, Fluoren. — Die Stellung des Diphenylamins in der Reihe konnte infolge seiner geringen Löslichkeit nicht mit genügender Sicherheit ermittelt werden. — Acetanilid gab bei 40—45° erst nach längerer Einw. die Methämoglobinreaktion, während es im Organismus eine bedeutende Methämoglobinbildung veranlaßt. — Die Fähigkeit der untersuchten Verbb., Methämoglobin zu bilden, entspricht ihrem Verhalten bei anderen chemischen Rkk., indem die Veränderungen, welche ihr Molekül widerstandsfähiger machen u. seine Kombinationsfähigkeit vermindern, auch in gleichem Sinne auf die Methämoglobinbildung wirken. — Die Verwendung von wss. Oxyhämoglobinlsgg. an Stelle von Blutlsg. erwies sich als undurchführbar, da erstere sich sehr schnell unter Methämoglobinbildung zersetzen. — Verss. mit Rinder- u. Schafblut gaben unter Abänderung der Dosierung die entsprechenden Resultate wie die mit Schweineblut. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **22**. 146—62. [15/8.].) SCHMIDT.

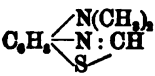
Otto Schmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und eine neue Bildungsweise von Benzothiazolen.* Formaldehyd wirkt auf as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure (I.), den Ausgangskörper der Methylenblaufabrikation, unter B. von H_2SO_4 und einem (anscheinend trimolekularen) Polymeren des Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptans (II.). Offenbar ist aber die monomolekulare Form das erste Einwirkungsprod., denn behandelt man die Reaktionsflüssigkeit kurze Zeit nach Eintreten der Rk. mit HNO_2, so wird β-Dimethylaminobenzothiazol (III.) gebildet; die gleiche Verb. entsteht auch — u. ist durch diese B. ihrer Konstitution nach bestimmt — aus as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure beim Erhitzen mit Ameisensäure, nicht aber aus polymerem Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan

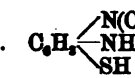
u. Oxydationsmitteln. Dagegen läſst sie sich aus dieser polymeren Verb. auf Umwegen gewinnen. Letztere gibt mit $NaHSO_3$ das Na-Salz der Trimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan-ω-sulfosäure (IV.), das durch Oxydationsmittel in β-Dimethyl-





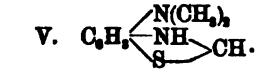
I. $C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\\S_2O_3H\end{cases}$ (+ CH_2O) II. $C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\NCH_2\\SH\end{cases}$ (+ HNO_2)





III. $C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\N:CH\\S\end{cases}$ (+ $2NaHSO_3$) IV. $C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH\cdot CH_2\cdot OSO_2Na\\SH\end{cases}$ (+ HNO_2)

aminodihydrobenzothiazol-μ,ω-sulfosäure (V.) übergeht; aus letzterer entsteht dann beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien β-Dimethylaminobenzothiazol. Bei der Verseifung der ω-Sulfosäure (V.) mit Alkali entsteht nebenbei durch Sprengung des Thiazolringes Dimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan (VI.). — Die Oxydation von



V. $C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH\\S\end{cases}>CH\cdot OSO_2H$ VI. $C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\\SH\end{cases}$

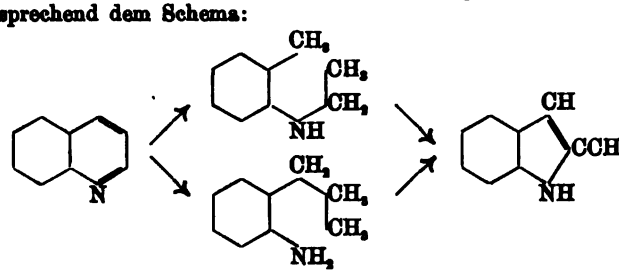
o-Methylenmonoaminomerkaptanen stellt eine neue Bildungsweise von Benzothiazolen dar.

Experimenteller Teil. *as-Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* (I.). Durch mehrfaches Umkristallisieren des technischen Prod. aus W. erhält man hellgelbe bis hellgrüne Kristalle, F. 192° unter Zers. — *Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkapton* (II.); das monomolekulare ist eine unbeständige, amorphe Base, die sich rasch in die polymere, trimolekulare (?) Form umwandelt; diese bildet graugrüne, amorphe Flocken. Ihr ferrocyanwasserstoffsaures Salz, $C_{20}H_{44}\cdot O_5N_{18}S_3Fe_2 = [Fe(CN)_6H_4]_2[C_6H_3<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\(SH)N\cdot CH_2\end{matrix}]_3\cdot 5H_2O$, bildet einen schneeweiſsen Nd., wird durch SS. teilweise zerlegt und beim Erwärmen und Liegen unter Blausäureentwicklung zers. — Die monomolekulare Verb. gibt mit HNO_2 rote Nädelchen vom F. 128° und *β-Dimethylaminobenzothiazol*, $C_9H_{10}N_2S$ (III.); man löst 10 g Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 150 ccm W. u. 5 ccm NH_3 von 20%, fügt 150 ccm W., 10 ccm 40%ig. Formaldehyd u. 30 ccm HCl von 30% zu, läſst ½ Min. stehen, bis die hellgrüne Farbe der Lsg. in Hellrot umgeschlagen ist, u. gibt einige Stückchen Eis und 10 ccm einer 30%ig. $NaNO_2$-Lsg. zu. Farblose Blättchen (aus PAe. + Bzl.), F. 73½—74°, unzers. destillierbar, sll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, zll. in sd. PAe., wl. in h. W., unl. in verd. Essigsäure und sehr verd. Mineralsäuren; die verd. HCl-Lsg. gibt beim Kochen mit einer Spur $FeCl_3$ eine grünblaue Färbung, die beim Abkühlen und auf Wasserzusatz himmelblau wird; zerfällt beim Liegen an der Luft in ein weiſses, höher schmelzendes Pulver. — *Trimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan-ω-sulfosäure, Na-Salz* (IV.); ll. in W., zers. sich beim Umkristallisieren aus W.; gibt, gelöst in verd. Essigsäure, mit 30%ig. $NaNO_2$-Lsg., *β-Dimethylaminodihydrobenzothiazol-μ,ω-sulfosäure* (V.), citronengelbe, beständige Blättchen oder Nädelchen, bei 300° noch nicht geschmolzen, spalten bei höherer Temperatur SO_2 u. H_2O ab, unl. in A. u. Ä., etwas l. in h. W. mit gelber Farbe, l. in starken Säuren und Basen zu farblosen Salzen; verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, das Imidwasserstoffatom hat sauren Charakter. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2406—13. 21/7. [20/6.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Otto Schmidt, *Über die Verbindungen von Thioschwefelsäure mit Aldehyden.* Bisher kennt man von den S-O-Säuren nur Verbb. der schwefligen S. und der Sulfoxylsäure mit Aldehyden. VANINO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3251; C. 1902

II. 1174) hat bei der Einw. von Formaldeldehyd u. Säuren auf $Na_2S_2O_3$-Lsgg. die B. eines Natriumoxymethylenthiosulfats, $Na\cdot O{>}S{<}^{O}_{S\cdot CH_2OH}$, intermediär angenommen. Vf. hat jetzt den Nachweis der Existenz der *Formaldehydthioschwefelsäure* erbracht, indem er ein Salz derselben mit dem *polymeren Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan* — die freie S. ist nur in saurer Lsg. beständig — (vergl. vorstehendes Ref.) darstellte und charakterisierte. Zur Darst. dieses Salzes $(C_{10}H_{16}O_4N_2S_3)_3 = \left[CH_2{<}^{OH}_{S_2O_3H}\ C_6H_3{<}^{N(CH_3)_2}_{N:CH_2}{<}_{SH}\right]_3$ löst man 20 g Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 20 ccm NH_3 von 20% u. 300 ccm W., füllt auf 500 ccm auf und fügt eine Lsg. von 25 g Thiosulfat in 100 ccm W., 40 ccm 30%ig. Formaldehyd, sowie 50 ccm 30%ig. HCl zu; es entsteht auch aus Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptan, gelöst in verd. Säuren, und einer mit Formaldehyd versetzten, angesäuerten Thiosulfatlsg. Glänzend weiſse, meist etwas gefärbte, rhombische Blättchen. F. ca. 122° unter Zers.; zerfällt beim Umkristallisieren aus h. W. teilweise unter B. von H_2S; fast unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; wird durch k. verd. Alkalien in Formaldehyd und Thioschwefelsäure und in die freie Anhydrobase zerlegt (Überführbarkeit der letzteren in β-Dimethylaminobenzothiazol); scheidet mit Säuren, besonders beim Kochen, Trithioformaldehyd ab unter B. von H_2SO_4; gibt mit $NaHSO_3$ β-Dimethylaminodihydrobenzothiazol-μ,ω-sulfosäure. Die Thioschwefelsäure ist auch bei Anwesenheit anderer wasserlöslicher Aldehyde beständig, mit denen sie offenbar in derselben Weise Verbb. bildet wie mit Formaldehyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2413—19. 21/7. [20/6.*] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

M. Padoa u. A. Carughi, *Über die Umwandlung von Chinolin in Methylketol.* Bei der Überleitung von Chinolindämpfen mit H über reduziertes Nickel bei 260 bis 280° in der früher (CARRASCO u. PADOA, S. 683) beschriebenen Weise wurde als Rk.-Prod. *Methylketol*, F. 58—59°, identifiziert durch sein *Pikrat*, $C_9H_9NC_6H_3O_7N_3$, erhalten. Daneben entstanden durch Spaltung des Ringes geringe Mengen von *Methyl-o-toluidin*, identifiziert durch sein *Pikrat*, $C_9H_{11}NC_6H_3O_7N_3$, und *Toluidin*. Die B. des Methylketols ist vielleicht in der Weise zu erklären, daſs eine Doppelbindung des Chinolinkerns sich löst unter B. von *Äthyl-o-toluidin* oder *Propylanilin*, aus welchen Verbb. sich dann unter neuem Ringschluſs Methylketol ergeben würde, entsprechend dem Schema:



Die B. von Methylketol aus Chinolin stellt einen der bisher nur selten beobachteten Fälle des Überganges von einem heterocyklischen Sechsring in einen Fünfring dar. Weitere Unterss. sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 113—18. 15/7. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Franz Faltis, *Über die Gruppe der Opiumalkaloide und die Konstitution des Berberins und Morphins.* Vf. diskutiert die Abstammung der Alkaloide Papaverin,

Narkotin, Berberin, Corydalin, Morphin, Codeïn, Thebain, aufserdem Protopin, Glaucin, Chelidonin von einer gemeinsamen Stammsubstanz und gelangt dabei für Berberin und Morphin zu anderen Formeln als den von PERKIN, bezw. PSCHORR und FREUND aufgestellten. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Pharm. Post 39. 497—99. 5/8. 509—11. 12/8.) BLOCH.

E. Grandmougin u. E. Walder, *Zur Kenntnis des Methylengrüns.* Zur Darst. von Methylengrün erwärmt man auf dem Wasserbad 32 g Methylenblau in 150 g 40%ig. Essigsäure mit 14,3 g 40%ig. HNO_2, verd. mit W. und fügt NaCl und $ZnCl_2$-Lsg. zu; das entstehende *Chlorzinkdoppelsalz*, $(C_{16}H_{17}O_2N_4SCl)_2ZnCl_2$, bildet ein dunkelbraunviolettes Pulver. — *Jodhydrat* des Methylengrüns, $C_{16}H_{11}O_2N_4SCl$, aus dem Chlorzinkdoppelsalz und HJ, violett durchscheinende Nadeln (aus W.) mit $1H_2O$, wl. in k. W. — Zur Prüfung von Methylengrün auf einen Gehalt an Methylenblau gibt man zur wss. Lsg. NH_3, wodurch Methylenblaulsgg. auch bei längerem Stehen nur wenig entfärbt werden, während Methylengrün sich unter B. eines feinen, braunen Nd. langsam entfärbt. NaOH entfärbt rasch unter B. eines braunen, in Ä. rot l. Nd. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 285—86. 1/8. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Über Vorkommen und Nachweis des Cyanogens in Java-, Birma- und Haricotbohnen.* Zur Erkennung des Cyanogens benutzt man die SCHÖNBEINsche Rk. auf HCN, welche durch Einw. eines Enzyms auf das Glucosid frei gemacht wird. Es empfiehlt sich, das Rk.-Papier, das durch nacheinander folgendes Eintauchen in Guajaktintur u. Kupfersulfatlsg. hergestellt wird, jedesmal frisch zu bereiten, da es sich schon beim Trocknen bläulich färbt, woraus Irrtümer entstehen können. Quantitative Unterss. ergaben, daſs zwischen der Farbe der Bohnen und dem Gehalt an Cyanogen kein Zusammenhang besteht, und daſs die Kerne ca. zehnmal soviel Cyanogen als die Hülsen enthalten. Beim Kochen wird ein groſser Teil des Glucosids u. das ganze Enzym zers., so daſs beim Stehenlassen dann keine HCN-Entw. mehr beobachtet werden kann. (The Analyst 31. 249—52. 1/8. [2/5.*].) FRANZ.

G. Köck, *Über die Bedeutung des Formaldehyds als Pflanzenschutzmittel, speziell über den Wert desselben als Beizmittel.* Nach Erörterung der bisherigen Unterss. über den Formaldehyd als Beiz- und Desinfektionsmittel berichtet Vf. über eigene Verss., die den Einfluſs des Konzentrationsgrades und der Beizdauer auf die Keimungsenergie und die Keimkraft der Samen der Getreidearten aufklären sollten. Zusammenfassend hebt Vf. hervor, daſs der Formaldehyd als Beizmittel gegen die Krankheiten des Getreides und anderer Kulturpflanzen und als Desinfektionsmittel für Gewächshäuser eine hervorragende Stelle einnimmt, daſs seine Wirksamkeit als Bodendesinfiziens noch nicht genügend geklärt ist, daſs er als Spritzmittel gegen pflanzliche Parasiten nur geringe Bedeutung besitzt u. zur Bekämpfung tierischer Parasiten kaum in Betracht kommt. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 811—43. August. Wien. Landw. bakteriol. u. Pflanzenschutzstation.) MACH.

Max Lissauer, *Über den Bakteriengehalt menschlicher und tierischer Fäces.* Der trockne Kot gesunder Erwachsener — nach dem von STRASSBURGER (Z. f. klin. Med. 46) angegebenen Verf. bestimmt — besteht bei gemischter Kost aus rd. 30% trockner Bakterienmasse; eine wesentliche Änderung dieser Zahl ist weder bei

rein vegetabilischer, noch bei rein animalischer Kost zu konstatieren. Ebensowenig zeigt sich eine Änderung in der Anzahl der Kotbakterien bei Hunden, die einerseits mit Fleisch, andererseits mit Kartoffeln und Brot gefüttert wurden. Von Herbivoren hat die Kuh mittleren Bakteriengehalt des Kotes, Kaninchen dagegen sehr wenig; als Grund hierfür ist die aufserordentliche Trockenheit des Kaninchenkotes anzusehen. (Arch. f. Hyg. **56**. 136—48. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

Th. Bokorny, *Zur physiologischen Wirkung des Acidols und der freien Säuren.* Das *Acidol, salzsaures Betain*, „wohlschmeckender Ersatz für HCl in fester Form", ist bei 0,05% noch giftig für Hefe, dagegen HCl bei 0,01%. Das Acidol wird nach Annahme des Vfs. bei seinem Eindringen in die Hefezelle unter Freiwerden von HCl gespalten. Von freien SS. wirken 0,02% H_2SO_4 — in 24 Stdn. — tödlich auf Algen und Infusorien, von Äpfelsäure und Weinsäure 0,05%. H_3PO_4 ist für Hefe weit weniger giftig als HCl; H_2SO_4 tötet Hefe noch bei 0,1%, nicht aber bei 0,01%. (Chem.-Ztg. **30**. 800—1. 18/8.) PROSKAUER.

Vagedes, *Paratyphusbacillen bei einer Mehlspeisenvergiftung.* Vf. schildert eine 7 Krankheitsfälle umfassende Vergiftung, die nach dem Genufs einer Griesspeise eingetreten war. Als Ursache wurden Paratyphusbacillen der Gruppe B (TRAUTMANN) erkannt. Wahrscheinlich waren die Keime in der Milch enthalten, die zur Bereitung der Speise verwendet war, es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, dafs sie mit den benutzten Enteneiern in die Speise gelangt waren. (Klin. Jahrb. **14**. 517—30. Berlin. Bakt. Unters.-Stat. Garnisonlazarett II.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kuhtz, *Die Vergärung des Traubenzuckers unter Entwicklung von Gasen durch Bacterium coli ist an die lebende Zelle gebunden, da Bacterium coli im Gegensatz zu Hefe zur Gärung unbedingt Stickstoffnahrung nötig hat.* Zu den Verss. wurden Gärungskölbchen konstruiert, in denen sich die Menge des gebildeten Gases messen liefs; sie sind ganz aus Glas und leicht sterilisierbar. Das Kölbchen wird mit der zu untersuchenden Gärfl. und ca. 3 Glasperlen gefüllt, sterilisiert und geimpft. Das entwickelte Gas sammelt sich zunächst im eiförmigen Teile an und wird durch sanftes Neigen in den kapillaren Teil gebracht. Die Kapillare, 2—3 mm im Lichten, wird vor dem Anschmelzen durch Auswägen mit Hg geeicht. Um auch das gel. Gas möglichst zu entbinden, schüttelt man kräftig; durch die Reibung der Glasperlen an den Wänden wird alsdann die Übersättigung aufgehoben. — Das Bacterium coli vergärt chemisch reinen Traubenzucker, der mit den nötigen Nährsalzen versetzt war, wenn man diese Lsg. nur mit einer Öse Bact. coli impft. Wird aber die ganze Kultur einer grofsen Agarplatte statt der einen Öse eingesät, so erfolgte keine Gärung. Die Erklärung dieses Verhaltens erfolgt daraus, dafs der im Handel als „chemisch rein" bezeichnete Traubenzucker noch Spuren von N enthält. Bei der kleinen Aussaat von einer Öse entfällt auf jedes Bakterium noch genügend N, wogegen bei der um sehr viel gröfseren Aussaat von einer Agarplatte dies nicht mehr der Fall ist. Die zur Gärung gerade noch nötige N-Menge ist äufserst gering, und die Empfindlichkeit des Bact. coli gegen N sehr grofs. Die Menge des entwickelten Gases ist von der Form, in welcher der N gebunden ist, abhängig. Nach den Beobachtungen scheint es aussichtslos, ein Gärungsenzym in analoger Weise wie bei Hefe aus Bact. coli zu gewinnen. (Arch. f. Hyg. **58**. 125—35. Darmstadt. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

P. Regensburger, *Vergleichende Untersuchungen an drei obergärigen Arten von Bierhefe.* (Z. f. ges. Brauw. **29**. 430—33. 27/7. 440—42. 3/8. — C. 1906. II. 621) PROSKAUER.

Alexander G. R. Foulerton u. Alexander M. Kellas, *Über die Einwirkung elektrischer Entladungen von hohem Potential und schneller Wiederholung auf Bakterien.* Wenn im W. aufgeschwemmte Bakterien in einer Atmosphäre von gewöhnlicher Luft der Wirkung elektrischer Entladungen hohen Potentials bei schneller Wiederholung ausgesetzt werden, so bilden sich so reichliche Mengen von N_2O_4 und N_2O_5, daß die Bakterien schnell abgetötet werden, zumal wenn die Temperatur der Fl. erhöht wird. Die unter gewissen Bedingungen stattfindende B. von Ozon und H_2O_2 beschleunigt die keimtötende Kraft der N_2O_5 u. N_2O_5. Findet die Einw. der Entladungen in einer Atmosphäre von reinem H statt, so kann eine B. von H_2O_2 aus etwa vorhandenem Wasserdampf u. damit zugleich Keimvernichtung eintreten. In reiner CO_2- oder CO-Atm. hängt die Vernichtung ebenfalls von der Menge des gebildeten H_2O_2, in einer N-Atmosphäre von der Entstehung von N_2O_4 und N_2O_5 ab. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 60—87. 23/7. [30/3.] Lab. d. Middlesex Hosp.) PROSKAUER.

Charles Thom, *Pilze bei der Käsereifung: Camembert u. Roquefort.* Vf. untersuchte die Rolle, welche Schimmelpilze auf den Reifungsvorgang verschiedener Käsearten ausüben. Insbesondere werden die morphologischen Eigenschaften, sowie chemischen Wirkungen von *Penicillium camemberti und roqueforti*, sowie von *Oidium lactes* auf die Bestandteile der Käsemasse einer eingehenden Besprechung unterworfen. (U. S. Depart. of Agric. Bur. of anim. Industry Nr. 82. 1—39. 23/7. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Siegfeld, *Über die Untersuchung von Ziegenkolostrum.* Bei einer jungen Ziege hatte nur das Gemelk des ersten Tages deutlichen Kolostrumcharakter durch sehr hohen Fettgehalt und viel Eiweiß, wovon nur weniger als die Hälfte Kasein war. An den beiden folgenden Tagen war die Zus. schon nahezu normal, nur betrug das Kasein erst die Hälfte des Gesamtproteïns. Das Fett unterschied sich nur durch eine sehr hohe POLENSKEsche Zahl vom normalen Milchfett. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 360—63. 1/8. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) FRANK.

F. Reiß, *Über Butterpulver.* Der Vf. hat 2 Butterpulver des Marktes untersucht. Sie erwiesen sich als doppeltkohlensaures Natrium u. waren völlig wertlos. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 368—70. 1/8. Berlin.) FRANK.

Adalbert Segin, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Gänseeies.* 5 Gänseeier hatten das Durchschnittsgewicht 158,9 g bei einem Eiinhalt von 140,9 g, der sich aus 56,0 g Dotter und 84,9 g Eiweiß zusammensetzt. Die Dotteranalyse ergab folgende Werte: 33,06% Ätherextrakt (Fett), 16,72% Stickstoffsubstanz, 1,235% Gesamtphosphorsäure, 0,787% Lecithinphosphorsäure. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **12**. 165—67. 1/8. Chemnitz. Städt. chem. Unters.-Amt.) FRANK.

R. O. Neumann, *Die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genußmittel. Experimentelle Versuche am Menschen.* Die Arbeit zerfällt in 2 Teile: 1. Vers. über den Einfluß der Menge, des Fettgehaltes, des Schalengehaltes des Kakaos und der mit demselben eingeführten Nahrung auf die Resorption u. Assimilation desselben und 2. Vers. mit verschiedenen Kakaohandelssorten. Zur experimentellen Unters.

über die Bewertung des Kakaos wurden 2 Versuchsreihen angestellt (Stoffwechselselbstversuche), deren jede 43 Tage in Anspruch nahm. Die 1. Reihe zerfiel in 9 Perioden, in denen Kakao derselben Herkunft mit 34,2% und 15,2% Fettgehalt geprüft wurde, und zwar grofse Dosen von 100 g u. mittlere von 35 g. Andererseits wurde untersucht ein schalenreicher Kakao von 16,8% Fett u. endlich Kakao unter Zugabe verschiedener Nahrung. Die Unters. erstreckte sich auf die Ermittlung der N- u. Fettausnutzung der kakaoreichen Nahrung, auf den N-Umsatz im Harn, die Wrkg. des Theobromins, die kotbildenden Substanzen u. das Körpergewicht. — Die 2. Versuchsreihe zerfiel in 11 Perioden, in denen 7 verschiedene Handelssorten geprüft wurden; aufserdem wurden Adler- u. Monarchkakao in grofsen Dosen ohne Nahrung untersucht und ebenso gröfsere Mengen von Kakaoöl. Die Unters. erstreckte sich auf die oben erwähnten Dinge. Daneben wurden Unterss. über die Temperatur des trinkfertigen Kakaos, über die Suspensionsfähigkeit des Pulvers bei verschiedenen Temperaturen und über die Korngröfse der einzelnen Kakaosorten angestellt.

Bei der Ausnutzung des Kakaos spielt zunächst der Umstand die gröfste Rolle, ob er allein oder in Gemeinschaft mit anderen Stoffen genossen wird. Bei alleinigem Genufs erreicht die *Ausnutzbarkeit des Kakaoeiweifses* das Minimum: 45%. Der Kakao setzt die Gesamtausnutzbarkeit der Nahrung herab, wobei es auf die Menge des mitgenossenen Kakaos ankommt. Während die N-Ausnutzung der Nahrung allein 82,5% betrug, wurde sie bei Mitgenufs von 35 g Kakao auf durchschnittlich 75% u. von 100 g Kakao auf 56% herabgesetzt. Der Verlust wird durch die bedeutende Kotbildung, die der Kakao veranlafst, verursacht; der ausgeführte Kot-N stieg und fiel mit der Menge des Trockenkotes. — Eine weitere wichtige Rolle spielt der Fettgehalt des Kakaos; je mehr Fett dem Kakao abgepreſst wird, desto mehr sinkt die Eiweifsausnutzung. — Auch ein erhöhter Schalengehalt wirkt ungünstig auf die N-Ausscheidung; einen Einfluſs übt ferner eine verschiedene, zusammengesetzte Nahrung, mit der der Kakao genossen wird, wobei der Unterschied wohl nicht so sehr auf Rechnung des Kakaos, als auf die verschiedene Resorbierbarkeit des Fleisch- und Milcheiweifses zu setzen ist. — Das Kakaoeiweifs ist im Stande, einen Teil des Nahrungseiweifses zu ersetzen; so z. B. können 100 g Kakao eine Minusbilanz von —2,27 g N ausgleichen. — Mit der Steigerung des Kot-N geht stets bei Einnahme von Kakao eine Verminderung des Harnstoffs einher.

Die *Ausnutzung des Fettes im Kakao* unterliegt ähnlichen Schwankungen, wie diejenige des Eiweifses. Es kommt zunächst darauf an, ob das Kakaoöl in ausgepreſstem Zustande zur Verwendung kommt, oder im Kakao selbst; im ersten Falle wird es genau so verwertet (zu 94,7%), wie das Fett der Normalnahrung, im letzteren ist die Ausnutzung geringer. Fettreiche Kakaos heben die Ausnutzung der Gesamtnahrung. — Der Gehalt an *Theobromin* veranlafst bei grofsen Gaben vorübergehende Störungen des Allgemeinbefindens, in den üblichen kleineren täglichen Dosen von 20—30 g erzeugt es eine angenehm anregende Wirkung. Eine diuretische Wrkg. konnte bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht oder nur kaum konstatiert werden.

Die Prüfung der *Korngröfse* ergab, dafs Reichardts Pfennigkakao mit 12,4% Fett und Reichardts Monarchkakao mit 13,5% Fett am feinsten pulverisiert waren; Reichardts 3-Männerkakao mit 24,3%, Suchards Kakao mit 33%, Van Houten's Kakao mit 30,8%, Stollwercks Adlerkakao mit 34,2%, Hartwig & Vogels Kakao Vero mit 27,6% Fett zeigten gröfsere Bestandteile. — Gerade die fettärmsten Reichardtschen Marken („Pfennig“ und „Monarch“) besafsen die geringste *Suspensionsfähigkeit*, während alle übrigen, mehr Fett enthaltenden, mit Ausnahme des „3 Männerkakaos“, sehr lange sich in homogener Verteilung erhielten. Der höhere Fettgehalt übte auch hier seine günstige Wirkung aus.

„Monarch-“ und „Pfennigkakao“ wurden ungewürzt angetroffen, alle übrigen waren gewürzte Kakaos. Normen über den Geschmack aufzustellen, dürfte nicht angehen, weil die Geschmacksempfindungen zu individuelle sind. Jedoch scheinen die ungewürzten Kakaos unserer üblichen — anerzogenen — Geschmacksrichtung weniger zu entsprechen. Die sog. Bekömmlichkeit ließ nichts zu wünschen übrig. Sowohl kleine, wie sehr große Dosen, fettreiche und fettarme Präparate, ohne und mit Nahrung hatten in der sehr langen Zeit von 86 Tagen keine Verdauungsstörungen herbeigeführt. Verstopfung oder Diarrhöen wurden nicht beobachtet.

Da alle Resultate der Unters. dafür sprechen, daß Kakaos mit hohem Fettgehalt den stark abgepreßten vorzuziehen sind, so würde bei einer event. gesetzlichen Regelung der Mindestgehalt an Fett, z. B. ein Gehalt von 30%, als allen Anforderungen entsprechend in Vorschlag zu bringen sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 101—13. 15/7.; Arch. f. Hyg. 58. 1—124. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ.)

Proskauer.

R. Thamm, *Beiträge zur Kenntnis der Gewürze.* II. *Piment, Nelken und Cardamom.* Der Vf. setzt seine Unterss. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 129; C. 1906. I. 1040) über die Zus. von Aschen der Gewürze fort. Obwohl Regelmäßigkeiten in der Zus. von Gewürzaschen vorhanden sind, unterliegen die Werte einer Art großen Schwankungen, während sie sich von denen anderer Gewürze nur wenig unterscheiden. So muß es zweifelhaft bleiben, ob die Aschenunters. die Prüfung und Beurteilung von Gewürzen unterstützen kann. — Bei der Best. der Aschenalkalität ist darauf zu achten, daß das Mangan, das in der Asche der Gewürze als Mn_3O_4 enthalten ist, verschiedene Mengen S. verbraucht, je nachdem mit HCl oder H_2SO_4 gearbeitet wird. Um übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, schlägt der Vf. vor, die Asche in einer Platinschale mit einem reichlichen Überschuß von $^1/_4$-n. H_2SO_4 5 Min. lang zu kochen u. dann die unverbrauchte S. zurücktitrieren. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 168—72. 1/8. Chemnitz. Städt. chem. Unters.-Amt.)

Franz.

Mineralogische und geologische Chemie.

Clifford Richardson, *Die nordamerikanischen Erdöle. Ein Vergleich der alten und neuen Ölfelder.* Die Beschreibung der verschiedenen nordamerikanischen Ölvorkommnisse nach ihrem geologischen Auftreten und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt, daß die alten appalachischen Paraffinöle wegen des Freiseins von S den größten Wert haben. Dieselben werden noch für lange Jahre an erster Stelle bleiben, obgleich die Ergiebigkeit der sie liefernden Quellen nachgelassen hat, und ihr Quantum nicht mehr einen so hohen Bruchteil der Gesamtproduktion ausmacht wie früher. Die schwefelführenden Öle des nordwestlichen Ohio u. Kanadas, die bis nach Indiana hinein sich erstrecken, waren der geringeren Leuchtkraft wegen weniger wertvoll, doch sind sie durch den Destillationsprozeß mit Kupferoxyd sehr verbessert worden und waren 1904 mit 21% an der Gesamtproduktion beteiligt. Kalifornien lieferte 1899 5% des amerikanischen Öls, hat aber seitdem seinen Anteil verfünffacht. Sein Öl ist für sich allein nicht von genügender Leuchtkraft, Paraffinstoffe fehlen. Die jüngst entdeckten Felder in Kansas und Texas besitzen sehr verschiedenen Charakter. Obgleich ihr Öl überall asphaltisch ist, ist vielorts Paraffin genug vorhanden, daß seine Wertschätzung steigen dürfte, die Vorkommnisse nahe der Golfküste werden wahrscheinlich nur für Heizungszwecke und als Gasöle Verwendung finden, da ihr Asphaltgehalt zu hoch ist. Öle vom russischen Typus, also aus überwiegenden monocyklischen Polymethylenen

und Naphtenen bestehend, sind in Nordamerika nirgends angetroffen worden. (Journ. Franklin Inst. 162. 57—72. 81—128. [15/3.] Long Island City. New-York.) ETZOLD.

C. Engler, *Zur Frage der Entstehung des Erdöles.* Gegen WALDENs Betrachtungen (S. 154) lassen sich einige Einwendungen erheben. 1. Die von ihm herangezogenen Fossilien und die Kohlehydrate sind jedenfalls nicht diejenigen Materialien, aus denen sich das Erdöl gebildet hat. Eher kommen schon Harze und äth. Öle, die ebensowohl rechts- oder linksdrehend sind, in Betracht. — 2. In erster Linie ist zu denken an Fette, Fettöle und Wachse; unter ihnen findet man rechts-, linksdrehende und inaktive Stoffe. Bei Vfs. Unterss. zeigten (l = 200 mm Saccharimetergrade) 5%ige Lsgg. in Chlf. von *Carnaubawachs* +0,1°, *gelbem Bienenwachs* +0,15°, *Japanwachs* (10%ig. in Chlf.) und *gebleichtes Montanwachs* (1,5%ig. in Chlf., besser in Pikolin) aus Braunkohle keine merkliche Drehung, ebenso sechs Sorten *Erdwachs* (*Ozokerit*). Es kann keineswegs schon geschlossen werden, daſs die tierischen Fettstoffe vorwiegend linksdrehend oder optisch-aktiv seien. — 3. Von den für die Petroleumbildung tatsächlich in Betracht kommenden Fettresten ist vielleicht noch von keinem die optische Aktivität ermittelt worden. (Den *Ozokerit* hält Vf. nicht für ein Übergangsglied von Fett zu Petroleum, sondern für einen Rest des letzteren. Ozokeritähnliche Massen kann man aus vielen rohen Erdölen erhalten, wenn man die Öle ohne Erhitzung oder doch ohne starkes Erhitzen von den erstarrenden Rückständen entfernt. Sie bilden erst bei der Dest. Paraffin.) — 4. Die ursprünglichen Fette oder Wachse können aber auch mehr oder weniger neutrale Mischungen rechts- und linksdrehender Modifikationen gewesen sein, und beim Übergang in Petroleum kann durch die spezifische bakterielle Tätigkeit eine teilweise Aufzehrung der linksdrehenden Modifikationen stattgefunden haben, oder es können auch beim Abbau einer groſsen im ganzen selbst linksdrehenden Molekel vorwiegend die rechtsdrehenden Spaltstücke übrig geblieben sein. Auch ist noch nicht festgestellt, ob das Erdöl nur rechtsdrehende Komponenten oder ein Gemisch von rechts- und linksdrehenden enthält, in denen erstere überwiegen. — 5. Eine Schluſsfolgerung aus der optischen Aktivität des Erdöles auf die Natur seiner Muttersubstanz erscheint nur unter der Voraussetzung berechtigt, daſs der Abbauprozeſs von letzterer zu ersterem ein so gelinder und mit überaus geringer Geschwindigkeit verlaufender ist, daſs für einzelne Teile des Erdöles die volle oder zum mindesten die nahezu volle Aktivität der Muttersubstanz erhalten bleibt. Die bis jetzt beobachteten, fast durchweg nur geringen Drehungsvermögen der pflanzlichen und tierischen Fettstoffe erklären nicht entfernt die teilweise sehr hohen Aktivitäten bei einzelnen hohen Fraktionen des Erdöles. Man erhält nach **Kintzl** erheblich höhere Drehungswerte, wenn man die höheren Fraktionen im Vakuum abdestilliert. Es ergab z. B. ein Erdöl von Bibi-Eybat: bei 13—15 mm Fraktion 208,0—230,5° +7,3°, von 230,5—278° +17,0°, von 278—328° +14,6° (l = 200 mm Saccharimetergrade). Vf. diskutiert dann die Frage, ob es sich bei diesen hohen Drehungswerten lediglich um Abbaureste pflanzlicher oder tierischer Fette handelt, und ob nicht auch an die Möglichkeit einer von selbst verlaufenen Synthese dieser hochaktiven Bestandteile des Erdöles zu denken sei. — Unter Berücksichtigung des Umstandes, daſs in sämtlichen untersuchten Roherdölen N-haltige Basen vom allgemeinen Charakter der Pyridine und verwandter Stoffe mit Sicherheit nachgewiesen wurden, stellt Vf. den chemischen Vorgang der Erdölbildung in folgenden Thesen zusammen:

1. Das Petroleum ist aus der Fettsubstanz untergegangener Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. — 2. Die Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl hat sich unter sehr verschiedenen äuſseren Bedingungen des Druckes, der Tempe-

ratur und in sehr verschieden langen Zeitperioden vollzogen und war demgemäß je nach Umständen ein rasch oder langsam verlaufender Prozeß. — 3/4. Die Verschiedenheit der einzelnen natürlichen Erdölsorten ist in der Hauptsache nur durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und nicht durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung. — 5. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette, Glyceride handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wasserwirkung und also der Ausscheidung freier Fettsäuren (Fettstoffe fossiler Knochen bestehen aus freien SS.). — 6. Die Möglichkeit der B. weiterer Abbauzwischenprodd. ist zuzugeben. — 7. Der endgültige Übergang der Fettstoffe, Wachse etc., bezw. ihrer mehr oder weniger abgebauten Übergangsformen in Erdöl vollzog sich aber in 2 Stadien: 1. In einer gewaltsamen Zers. derselben, etwa nach Analogie der Druckdest. in Spaltstücke (man kann Fette und Fettsäuren auch durch bloßes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ohne Dest. in „künstliches Erdöl" umwandeln). 2. In einen darauf ganz allmählich im Lauf von Jahrtausenden vor sich gehenden Wiederaufbau komplexerer Molekeln aus Spaltstücken der ersten Zers. In der Hauptsache sind es wohl Lebewesen des Meerwassers (mit Einschluß der brackischen Küstenwasser) gewesen, aus deren Fettresten sich das Erdöl gebildet hat. (Chem.-*Ztg.* **30**. 711 bis 714. 21/7.) BLOCH.

J. Marcusson, *Zur Entstehung des Erdöles.* Wollfett dürfte für die Entstehung des Erdöles kaum in Betracht kommen. Vf. glaubt entgegen WALDENs Annahme (S. 154) mit ENGLER und KRÄMER, das Erdöl sei aus Fetten tierischer oder pflanzlicher Herkunft entstanden, und die optische Aktivität sei auf Cholesterinzersetzungsprodd. zurückzuführen. Das linksdrehende Cholesterin kann unter Bedingungen, wie sie bei Entstehung des Erdöles gegeben waren, leicht in rechtsdrehende Stoffe übergehen (vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 1; C. **1905**. I. 400). Auch die linksdrehenden Proteïne, die nach NEUBERG rechtsdrehende Spaltungsprodd. liefern können, kommen in Betracht. Die von WALDEN als Argument für ENGLERs Theorie geforderte Gewinnung aktiver Naphta aus Fetten ist bis zu einem gewissen Grad schon erfüllt und wird vom Vf. weiter verfolgt. Ausführlicheres über die Auffassung und Versa. des Vfs. siehe im Original und an oben angegebener Stelle. (Chem.-*Ztg.* **30**. 788—89. 15/8.) BLOCH.

Georg Gehlhoff, *Über die Radioaktivität und Emanation einiger Quellsedimente.* Vf. gibt den Potentialabfall an, den 125 g der Sedimente in einer Stunde in dem ELSTER und GEITELschen Zerstreuungsapp. bewirken (wirksamste Uranpecherz von Joachimsthal ca. 13000). Am stärksten erweisen sich die Sedimente von 2 Kreuznacher Soolquellen (Kalk-, Schwer- und Flußspat): ca. 4400. Sedimente aus dem Mutterlaugenreservoir von Münster a. Stein ergeben einen Abfall von 740 V. Die übrigen Quellsedimente (Traben-Trarbach, Assmannshausen, Aachen, Reichenhall, Wiesenbad, Salzschlirf, Kissingen, Landeck i. Schl.) sind erheblich schwächer. Die Kreuznacher Sedimente liefern in 6 Stunden deutliche Photographien von Stanniolstreifen durch eine doppelte Papierlage hindurch.

Die Art der Emanation wird ebenfalls in der üblichen Weise bestimmt (Abklingkurve der auf einem negativ geladenen Pb-Draht induzierten Aktivität). Die Kreuznacher Sedimente enthalten Th neben viel Ra; die Salzschlirfer sind nur an Th, die Aachener und Assmannshäuser ganz frei davon; die Landecker geben eine bisher unerklärbare Kurve, die anfangs unter, dann über der Ra-Kurve verläuft. (Physikalische Ztschr. **7**. 590—93. 1/9. Mai. Potsdam-Aschaffenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Hauser, *Die Radioaktivität des Teplitz-Schönauer Thermalwassers.* Vf.

untersucht ein Jahr lang das Thermalwasser (Urquelle) nach MACHE-MEYER und gibt die Resultate in Volt Zerstreuung pro Liter und Viertelstunde an. Die Zahlen schwanken um 108 herum (90—122). Eine Regelmäfsigkeit, etwa eine Abhängigkeit vom Barometerstand, ist nicht zu finden. Die Quellentemperatur ist konstant 45,7 bis 45,9°.

Das Teplitzer Trinkwasser ist erheblich radioaktiv (59 in obiger Zählung). Es wird dem vom Erzgebirge kommenden Grundwasserstrom entnommen, der durch Bodenschichten mit hohem Emanationsgehalt fliefst. (Physikalische Ztschr. **7**. 593 bis 594. 1/9. [1/7.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

Napoleone Passerini, *Beschreibung eines Calcimeters.* Dasselbe (Fig. 47) besteht aus einem Trichter *a* mit einem Hahn *b*, der in ein Rohr *d* von gröfserem Durchmesser reicht, das auf 2 Vorsprüngen *e é* ein bewegliches Röhrchen *c* trägt, in dem die zu prüfende Erde oder das Carbonat sich befindet. Das Rohr *d* ist oben mit dem Kautschukpfropfen *f* geschlossen u. mittels des Hahnes *g* mit der graduierten Röhre *h* verbunden. Die Arbeitsweise mit diesem neuen Calcimeter ist sehr einfach. Man mufs dafür sorgen, dafs die zu prüfende Substanz sich möglichst am Boden des Röhrchens *c* befindet. Dieses Instrument hat sich im Gebrauch des Laboratoriums gut bewährt. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 28—32. Scandicci. Agrikultur-chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Fig. 47.

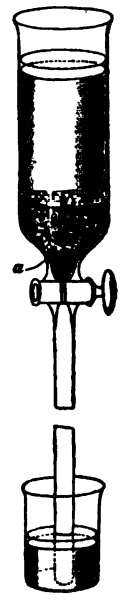


Fig. 48.

G. Bruhns, *Über die Kohlensäurebestimmung in Wässern.* Entgegen der bisherigen Annahme weist Vf. nach, dafs Bariumcarbonat alkal. reagiert und von verd. Oxalsäure angegriffen wird, dafs also eine Best. der CO_2 im W. durch Ausfällung mit Barytwasser und Ermittlung der nicht umgesetzten Menge durch $^1/_{10}$-n. Oxalsäure nicht möglich ist. Er empfiehlt daher, die Fl. unter Ausschlufs von Luft von dem Niederschlag abzufiltrieren, und benutzt als Luftabschlufsmittel Bzn. Eine sogenannte Trichterröhre (Fig. 48), deren über dem Glashahn befindliches 100 bis 300 ccm fassendes Gefäfs cylindrisch gestaltet ist, wird durch etwas bei *a* eingestopfte Glaswolle oder Watte u. dgl., über welche man etwas Papierbrei gibt, zu einem Filter hergerichtet. In das Gefäfs gibt man das abgemessene W., darauf Bzn. in einer Höhe von 3—5 mm und läfst aus einer Pipette, deren Spitze man unter die Benzinschicht hält, Kalk- oder Barytwasser dazu fliefsen. Nach vorsichtigem Umrühren mit einem langen Glasstabe läfst man bis zur Klärung der Fl. ruhig stehen und kann jetzt filtrieren. Das Filtrat fängt man ebenfalls unter einer 3—5 mm hohen Schicht Bzn. auf und titriert es in mehreren Portionen. — Mit diesem App. lassen sich, wenn die Wässer ähnliche Zus. haben, auch mehrere

Analysen hintereinander ausführen. Dabei befördert der vorhandene Nd. die Umwandlung des neu gefällten $CaCO_3$ in kristallinisches ganz wesentlich. Eine Reinigung des App. ist nicht erforderlich, höchstens kann man das etwa zu reichlich angesammelte $CaCO_3$ abgießen. Nur bei ganz verschieden zusammengesetzten Wässern füllt man den App. erst einmal mit dem W. und Barytwasser, läßt die Mischung, ohne sie zu titrieren, durchlaufen, und benutzt erst eine neue für die eigentliche Analyse. Zur Titration benutzt man $^1/_{10}$-n. Oxalsäure und bei Mg-freiem W. als Indikator sorgfältig neutralisiertes Phenolphtaleïn, wenn dagegen NH_4Cl mit Rücksicht auf die Mg-Fällung zugesetzt werden mußte, Lakmus oder Methylorange. Unter einer Benzinschicht zu titrieren, um die Luft auszuschließen, ist nicht ratsam, da dadurch leicht falsche Zahlen infolge der Einhüllung der S. durch Bzn. erhalten werden. (Z. f. anal. Ch. 45. 473—88. Juli 1906. [25/9. 1905.] Charlottenburg.) DITTRICH.

F. Tobler, *Über die Brauchbarkeit von Mangins Rutheniumrot als Reagens für Pektinstoffe.* Wie Vf. zeigt, wird durch das von MANGIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 654) zur Färbung von *Pektinstoffen* empfohlene Rutheniumrot (ammoniakalisches Rutheniumsesquichlorid) unter anderem auch *Glykogen* u. *Isolichenin* intensiv gefärbt. Die Verwertung des Rutheniumrots als Reagens für Pektinstoffe ist daher keineswegs einwandsfrei, da es genug Möglichkeiten gibt, wo neben Pektinstoffen und ihren Schleimen auch Körper anderer Natur u. gleichen Verhaltens gegen den Farbstoff zu erwarten wären. (Z. f. wiss. Mikrosk. 23. 182—86. 15/8. [20/5.] Münster i. W. Bot. Inst. d. Univ.) MACH.

M. Busch, *Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulose.* Wird Nitrocellulose mit NaOH in Ggw. von überschüssigem *Wasserstoffsuperoxyd* verseift, so wird die entstehende HNO_2 durch die organischen Stoffe nicht weiter als bis zu HNO_3 reduziert, welch letztere beim Ansäuern wieder in HNO_2 übergeht. Die Best. der HNO_2 erfolgt mittels Nitron (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 861; C. 1905. I. 900). Der Gang einer Analyse ist folgender: Ca. 0,2 g Nitrocellulose werden im Kölbchen mit 5 ccm 30%iger NaOH und 10 ccm 3%iger H_2O_2-Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zur völligen Lsg. auf freier Flamme gekocht. Dann gibt man 40 ccm H_2O u. noch einmal 10 ccm 3%ig. H_2O_2 hinzu, erwärmt auf 50° und läßt mit einer Pipette 40 ccm 5%iger H_2SO_4 am Boden des Gefäßes einlaufen. Schließlich wird mit essigsaurem Nitron gefällt. (Z. f. angew. Ch. 19. 1329. 27/7. [11/6.] Erlangen.) FRANZ.

M. Busch u. S. Schneider, *Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrocellulosen.* Der Inhalt der Arbeit ist in vorstehendem Ref. wiedergegeben. Nachzutragen ist, daß die HNO_2-Best. mittels *Nitron* auch bei Misch- und Abfallsäuren gute Resultate liefert. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1. 232 bis 233. 1/7. Erlangen.) BLOCH.

P. Soltzien, *Bemerkungen zu den gebräuchlichsten Reaktionen auf Salpetersäure.* Entgegen den Angaben in der Literatur fand Vf., daß die **Diphenylaminreaktion auf HNO_2** durch salpetrige S. nicht nur nicht veranlaßt wird, sondern daß die Ggw. von viel salpetriger S. neben wenig HNO_2 das Eintreten der Rk. sogar zu verhindern vermag. Bei wenig HNO_2 neben mehr HNO_2 erhält man bei der Schichtung der Fll. vorübergehend eine blaue Zone, die schnell in eine grüne und eine gelbe Färbung der wss. Fl. übergeht; überwiegt HNO_2, so tritt kaum noch grüne, sondern gewöhnlich gleich gelbe Färbung der ganzen wss. Fl. ein. — Auch die **Brucinreaktion** wird durch salpetrige S. stark beeinflußt, indem beim Zu-

fließenlassen der H_2SO_4 zu der HNO_3-haltigen, mit Brucinlsg. versetzten Fl. die ganze wss. Fl. sich nicht rein rot, sondern vielmehr gelbrot und dann schnel gelb färbt, wodurch die Ringbildung (wie bei der Diphenylamin- und Ferrosulfatrk.) sehr verhindert wird. — Beim Nachweis der HNO_3 durch Reduktion mit Zn zu HNO_2 und Nachweis dieser mit Jodkaliumkleister und H_2SO_4 darf man einerseits die Reduktion nicht zu weit treiben, andererseits die Rk. nicht vorher anstellen, als die H-Entw. so weit beendet ist, daſs die Bildung von Jodstärke nicht mehr durch nascierenden H verhindert werden kann. Enthält die zu untersuchende Fl., z. B. W., andere Stoffe, die bei dieser Rk. J frei machen können, z. B. Eisenoxyd oder Manganoxyd, so ist die Rk. mit m-Diaminobenzol vorzuziehen. Jodzink ist gegen die Zerlegung durch Fe_2O_3 viel länger widerstandsfähig. — Sehr viele Filtrierpapiere enthalten HNO_3 (auch NH_3), was bei *Wasser-*, besonders aber bei *Milchunterss.* sehr zu beachten ist. (Pharm. Zeitung **51**. 765—66. 29/8.) BLOCH.

Ralph C. Snowdon, *Elektrolytische Abscheidung von Blei aus essigsauren Lösungen.* Unter gewöhnlichen Umständen führt die Elektrolyse von Bleiacetatlsgg. zu federigen Kristallen von Pb, die an der Kathode nicht fest haften. Wird diese jedoch stark rotiert, so erhält man ähnlich wie bei $AgNO_3$-Lsgg. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 392; C. **1905**. II. 106) adhärierende schöne Ndd. Macht die Kathode 2500 Umdrehungen in der Minute, so kann man in einer Lsg., die in Bezug auf Bleiacetat und freie Essigsäure 1-n. ist, bis zu einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdm gehen. Setzt man 1% Gelatine hinzu, so erhält man auch mit der dreifachen Stromdichte noch gute Bleindd. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 500—1. Juni. CORNELL-Univ.) SACKUR.

W. Ludwig, *Die Bestimmung der Rohfaser im Kakao.* Entfetteter Kakao wird nacheinander mit 15%ig. NaOH u. mit HCl (D. 1,125) ausgekocht, h. ausgewaschen u. dann mehrfach mit Soda u. HCl abwechselnd gekocht, filtriert u. ausgewaschen. Die Zuverlässigkeit des Verf. ist erprobt worden durch die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den bei der Analyse von Gemischen aus Sorten mit bekanntem Rohfasergehalt erhaltenen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **12**. 153—59. 1/8. Leipzig. Städt. chem. Unters.-Anstalt.) FRANZ.

H. Matthes und **Fritz Müller**, *Die Bestimmung der Rohfaser in Kakao.* Die Vff. haben nach dem Verfahren von KÖNIG höhere Werte als nach HENNEBERG (WEENDER) erhalten. Die Differenz gleicht sich aus, wenn man den Dekantationsrückstand vor dem Filtrieren mit A. auskocht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **12**. 159—60. 1/8. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie.) FRANZ.

J. König, *Die Bestimmung der Rohfaser in Kakaowaren.* Zur vorstehenden Arbeit bemerkt der Vf., daſs eine so geringe Änderung im Verf. nicht so groſse Differenzen herbeiführen kann. Die Unterschiede müssen andere Ursachen haben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **12**. 161. 1/8. Münster i. W.) FRANZ.

H. Lührig und **A. Segin**, *Der Pentosangehalt der Kakaobohnen und seine Verwertung zum Schalennachweis im Kakaopulver.* Der Pentosangehalt der Bohnen und noch mehr der der Schalen unterliegt nach den Unterss. der Vff. erheblichen Schwankungen, so daſs dem Gehalt an Pentosanen keine gröſsere Bedeutung zukommt als den Rohfaserwerten; denn selbst erhebliche Schalenzusätze werden sich bei beiden Methoden dem Nachweis entziehen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **12**. 161—64. 1/8. Chemnitz. Städt. Chem. Unters.-Amt.) FRANZ.

Johannes Paessler, *Zur Frage der Gerbmaterialanalyse.* An Stelle der von der Londoner Konferenz des internationalen Vereins der Lederindustriechemiker 1897 angenommenen Filtermethode unter Benutzung von schwach angesäuertem gewöhnlichem Hautpulver wird neuerdings die von KOPECKY (vgl. S. 635) vorgeschlagene Rührmethode (Macerationsverf.) unter Verwendung von entsäuertem, stark chromiertem Hautpulver empfohlen. Vf. hält es auf Grund eigener Verss. für bedenklich, jetzt schon zur Rührmethode überzugehen, da diese erst gründlich überprüft werden muſs. Vorläufig ist es zweckmäſsiger, die Filtermethode beizubehalten und bei derselben ein schwach chromiertes Hautpulver zu verwenden. Man wird die Rührmethode noch unter Benutzung eines vollständig entsäuerten, stark chromierten Hautpulvers zu prüfen haben, doch haben die Vorverss. des Vfs. bisher keine Überlegenheit dieser Methode gegenüber der Filtermethode ergeben. (Collegium **1906**. 289—92. 18/8. u. 293—95. 25/8. [27/7.].) ROTH-Cöthen.

O. Silberrad, H. A. Phillips und **H. J. Merriman**, *Die direkte Bestimmung von Nitroglycerin in Cordit etc.* Die direkte Best. des Nitroglycerins in Cordit etc. durch Extraktion mit Ä. und Verdampfen des letzteren führt zu Verlusten u. liefert auch bei sorgfältiger Arbeitsweise keine konstanten Resultate. Nach Erprobung einer Reihe von Verseifungs- und Reduktionsmitteln gelangten Vff. zu folgender Methode: Man extrahiert eine 2 g Nitroglycerin entsprechende Menge Sprengstoff mit absolutem Ä. im Soxhlet unter Anwendung von Vorsichtsmaſsregeln, da Nitroglycerin leicht mit Ätherdämpfen flüchtig ist, u. verseift mit überschüssigem Natriummethylat aus absol. A. und Na. Schon hierbei entsteht durch sekundäre Prozesse etwas NH_3, das in $^1/_{10}$-n. Säure aufgefangen wird. Dann destilliert man den Ä. ab, löst den Rückstand in W., reduziert mit einem Gemisch von 2 Tln. Zinkstaub und 1 Tl. reduziertem Fe u. NaOH, destilliert das NH_3 in $^1/_{10}$-n. Säure und titriert zurück. Die Methode liefert gut stimmende Resultate. (Chem. News **94**. 80—83. 17/8. Woolwich. Untersuchungslab. d. Arsenals.) BLOCH.

Technische Chemie.

Pierre Breuil, *Über Kupferstahl.* Es werden die ausgezeichneten Punkte für Stahlsorten, die 0,56—0,79 Kohlenstoff enthalten, bestimmt. Der Gehalt an Kupfer wirkt so, daſs er den Punkt AR_1 beträchtlich erniedrigt, wenn auch nicht so stark wie ein Gehalt an Ni oder Mn. Bei einem Gehalt von etwa 10% Cu bemerkt man bei 1000° eine Abscheidung von Kupfer oder einer Kupfer-Eisen-Verbindung. Vf. hat zahlreiche Zerreiſsverss. mit roh gewalzten Stahlsorten, mit bei 900° wieder erhitzten und mit bei 870° und 830° gehärteten Stahlsorten von verschiedenem Kupfergehalt ausgeführt. Nach diesen Verss. erhöht das Cu wohl immer die Zähigkeit und vermindert die Dehnbarkeit des Stahls, doch in ganz verschiedenem Maſse je nach der Vorbehandlung des Metalls. Bei der Beurteilung der verschiedenen Stahlsorten darf man sich also nicht bloſs auf Zerreiſsverss. mit roh gewalzten Stahlen verlassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 346. [13/8.*].) BRILL.

K. C. Neumann, *Enthielten die Rüben der Kampagne 1905—1906 neben der Saccharose noch andere hochpolarisierende Substanzen?* Vf. folgert aus den Ergebnissen der Unters. von Säften von *Zuckerrüben*, bei denen zwischen der direkten Polarisation und dem Zuckergehalt nach CLERGET ständig Differenzen von —0,27 bis —0,55 gefunden wurden, daſs die Rüben der Kampagne 1905/1906 eine ungewöhnliche Menge von hoch rechtsdrehenden Bestandteilen (*Raffinose* oder wie die

30. 536—45. Juli-August. Prag. Lab. von Dr. NEVOLE & NEUMANN.) MACH.

J. F. Hoffmann, *Untersuchungen über die Trocknung von Getreide mit besonderer Berücksichtigung der Gerste. Von Ludwig Kiessling. Kritischer Bericht* (vgl. Diss. Techn. Hochsch. München 1906; Z. f. ges. Brauw. **29**. 289; C. **1906**. I. 1910). Vf. gibt eine Übersicht über die von KIESSLING angestellten Verss. und rechtfertigt seinen von der Ansicht desselben verschiedentlich abweichenden Standpunkt. Unter anderen wird erwähnt, daſs die Ergebnisse für die Beurteilung des Wertes der künstlichen Trocknung noch günstiger ausgefallen sein würden, wenn statt der Messingdrahtunterlage eine solche von schlecht leitendem Material gewählt worden wäre. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 312—14. 23/6. 329—33. 30/6. Berlin.) PROSKAUER.

E. Grandmougin, *Über Anilinschwarz*. Die Einteilung in Emeraldin, Nigranilin und unvergrünliches Anilinschwarz erweckt leicht falsche Vorstellungen, da das technische Anilinschwarz wahrscheinlich aus Mischungen verschiedener Produkte besteht; auch ist das auf dem Färbeweg erhaltene Anilinschwarz nicht identisch mit dem durch Oxydation erzeugten, wohl auch nicht mit dem PRUDHOMMEschen Schwarz. Die Frage der Unvergrünlichkeit ist noch sehr mit Widersprüchen behaftet; Vf. fand, daſs weder Oxydationsschwarz, noch PRUDHOMMEsches Schwarz unvergrünlich sind, im Gegensatz zu KERTÉSZ, nach dessen Angaben (Chem.-Ztg. **14**. 179) ein bei Abwesenheit von freier S. erzeugtes Dampfanilinschwarz unvergrünlich ist. Bezüglich der Rezepte und technischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 286—87. 1/8. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

A. Kertesz, *Über Anilinschwarz*. Vf. betont, daſs PRUDHOMMEsches Schwarz und Dampfanilinschwarz wohl verwandt, aber nicht identisch sind; Dampfanilinschwarz ist ein Anilinschwarz, das neben anderen Dampffarben gedruckt wird, und ein längeres Dämpfen, event. auch unter Druck, aushalten muſs. Die von GRANDMOUGIN (vgl. vorsteh. Ref.) zitierte Publikation bezieht sich auf letzteres, nicht auf PRUDHOMMEsches Schwarz, auf dessen Vergrünlichkeit Vf. schon früher hinwies. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 304—5. 15/8.) BLOCH.

H. Winkelblech, *Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen*. Amorphe, besw. nicht kristalline Stoffe besitzen keinen eigentlichen F., ebensowenig *Gallerten*, soweit sie sich überhaupt bei Erhöhung der Temperatur verflüssigen. Besser als das Zerflieſsen einer Gallerte läſst sich das beginnende Steifwerden beobachten, doch zeigte es sich, daſs eine w. Leimlsg. bei verschiedener Temperatur je nach der ihr zur Abkühlung gelassenen Zeit gerinnt. Vf. fand nun, daſs das Steifwerden einer Leimlsg. so gut wie plötzlich eintritt, wenn man die Abkühlung unter fortwährendem, kräftigem Umschwenken und Umschütteln in einem Kältebad, also möglichst gleichmäſsig durch die ganze M. fortschreitend, vornimmt. Man verwendet zweckmäſsig ziemlich viel Fl. zum Vers., von 500 ccm Lsg. etwa 400, die man dann bequem im Meſskolben umschütteln kann. Die Thermometerkugel befindet sich möglichst in der Mitte des Kolbenleibes. Eine Wiederholung der Messung an einer zum zweiten und dritten Male hergestellten Lsg., die verschieden lange Zeit bei ihrer Bereitung wie ihrer Behandlung in Arbeit gewesen war, ergab dasselbe Resultat, das auch durch Erwärmen auf 50—55° nicht geändert wurde, während alte, lange Zeit kühl aufbewahrte Gelatinen bei erneuter Unters. erhebliche Unterschiede zeigten. Die Lsgg., Abmessungen u. Verdünnungen wurden bei 40° vorgenommen, die Bestst. der D.D. geschahen mit Aräometern b.i

15°, wobei wegen der Undurchsichtigkeit der Lagg. die Stelle abgelesen wurde, wo deren Oberfläche an der Spindel abschnitt, und dann eine konstante Korrektur angebracht wurde. Nach den vom Vf. mitgeteilten Tabellen für *Tischlerleim*, *Gelatine* und verschiedene *Leimsorten* tritt ein Unterschied in der D. gleich konz. Lagg. derselben vielfach nicht hervor, wohl aber in der Gelatiniertemperatur. Letztere wird auch bei einer Gehaltsverminderung um 10% bei reinen Leimen fast gleichmäßig um 1° geändert. Chemisch indifferente Stoffe, wie *Glycerin*, *Rohrzucker*, *Kochsalz*, üben auch in größeren Mengen keinen Einfluß auf die Gelatinierfähigkeit von Leimlagg. aus. Der Unterschied der Gerinnungstemperatur gleich konz. Lagg. eines Leims und guter Gelatine wird bei unreinen Leimen mit der Verdünnung größer, bleibt dagegen bei reineren Leimen annähernd konstant. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1260—62. 13/7. [6/4.]) ROTH Cöthen.

F. Russig, *Die Industrie der Teerprodukte.* Bericht über die Fortschritte bis Ende April 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 271—74. 20/6. 293—98. 5/7. 313—17. 20/7. 342—46. 5/8. 361—63. 20/8. Schwientochlowitz in Oberschlesien.) HAHN.

Hugo Strache, *Beleuchtungswesen.* Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 829—32. 29/8. 843—44. 1/9. Wien.) BLOCH.

C. Richard Böhm, *Die neueren elektrischen Glühlampen.* Beschreibung der Verbesserungen an Glühlampen durch Verwendung anderer Substanzen als Kohle zur Herst. des Leuchtkörpers und durch weiteren Ausbau des bestehenden Glühlampensystems mittels Kohlefaden. Wesen, Vorzüge und Nachteile in der Herst. und Verwendbarkeit von Kohleglühlampe, Nernstlampe, Osmiumlampe, Quecksilberlampe, Hewittlampe, Uviollampe, Fluoreszenzlampe, Orthochromlampe, Tantallampe, Zirkonlampe, Iridiumlampe, Wolframlampe, Kuželampe, Osmin- und Osramlampe und Graphitfadenlampe, und ihre Ökonomie. (Chem.-Ztg. **30**. 694—96. 14/7. 729 bis 731. 28/7. 753—55; J. f. Gasbel. **49**. 709—14. 18/8. 733—35. 25/7.) BLOCH.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung.* Die Beobachtung von LUMIÈRE u. SEYEWETZ (S. 179; vgl. auch S. 372 u. 919), daß eine wss. Chinonlsg. die Gelatine auch bei Luftabschluß unl. macht, bestätigt die vom Vf. aufgestellte Oxydationstheorie über Lederbildung (Z. f. angew. Ch. **16**. 665; C. **1903**. II. 534). Gegen diese Theorie spricht die Tatsache, daß die *Sumachgerbsäure*, trotzdem sie ein gutes Gerbmittel ist, keine Neigung zur Autoxydation zeigt. Vielleicht ist diese Abweichung damit zu erklären, daß diese S., die aus Blättern stammt, welche der Luft eine ungleich größere Oberfläche bieten als Rinden, in ihrer Gesamtheit schon oxydiert ist, wofür auch ihr hoher O-Gehalt (44% gegen 36 bei der Eichenrindengerbsäure) spricht. (Collegium **1906**. 286—87. 18/8. [18/7.].) ROTH-Cöthen.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 10a. Nr. 174695 vom 15/7. 1902. [1/9. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171203 vom 15/7. 1902; vgl. S. 375.)

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der Steinkohlendestillation.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß das durch Rückfluß gewonnene *Gaswasser* nach vor-

heriger Abkühlung zum Auswaschen von flüchtigem *Ammoniak* aus den Gasen benutzt wird.

Kl. 10b. Nr. 174495 vom 1/10. 1905. [31/8. 1906].

Max Venator, Ramsdorf b. Lucka, *Verfahren zur Erzielung preßfähiger Braunkohle.* Um eine gut preßfähige Braunkohle zu gewinnen, wird nunmehr das vor der Pressung erforderliche Trocknen und Abkühlen derart vorgenommen, daß die event. bis zur beginnenden Zers. des Bitumens vorerhitzte Kohle mittels Evakuierens nachgetrocknet und dabei gleichzeitig, gegebenenfalls bis unter die Außentemperatur, abgekühlt wird.

Kl. 18c. Nr. 175026 vom 26/1. 1905. [31/8. 1906].

Fritz André, Haardt b. Neustadt a. d. Haardt, *Verfahren zur Herstellung von Stahl aus gewöhnlichem schmiedbarem Eisen und geringen Stahlsorten.* Um einen dem Tiegelgußstahl gleichen Stahl aus den genannten Metallen herzustellen, werden dieselben in der beim Zementierverf. gebräuchlichen Weise (Einbetten) mit einem Pulver aus etwa 300 g *gelbem Blutlaugensalz*, 200 g *Lederleim*, 200 g *Holzkohlenstaub*, 180 g *Kolophonium*, 20 g *kohlensaurem Natrium*, 40 g *feingesiebter Erde*, 25 g *Kalisalpeter*, 35 g *Graphit* im Ofen bis zur Weißglut erhitzt.

Kl. 42l. Nr. 174753 vom 2/9. 1903. [13/8. 1906].

Hugo Junkers, Aachen, *Vorrichtung zur Heizwertbestimmung ständig strömender Wärmegase.* Durch diese Vorrichtung soll das bekannte Verf. zur Best. des Heizwertes von Brennstoffen durch Abgabe der entwickelten Wärmemenge an ein Kalorimeter vereinfacht werden. Bei diesem Verf. müssen bisher vier Größen gemessen werden, u. zwar: 1. Die in einer gewissen Zeit verbrennende Brennstoffmenge G; 2. die in derselben Zeit das Kalorimeter durchfließende Kühlmittelmenge W; 3. die Kühlmittelzuflußtemperatur t_u, u. 4. die Kühlmittelabflußtemperatur t_o: man erhält den Heizwert H dann durch die Gleichung: $H = \frac{W}{G} \cdot (t_o - t_u)$. Um nun die abzulesenden Größen auf eine einzige zu beschränken, wird nun das Verhältnis $W : G$ konstant gemacht, so daß der Heizwert proportional der Temperaturdifferenz zwischen abfließendem und zufließendem Kühlmittel wird, und die Messung auf die dieser Temperaturdifferenz beschränkt ist. Zu dem Zweck wird das auf seinen Heizwert zu untersuchende Gas (Wärmegas) durch eine Fördervorrichtung in abgemessenen Mengen der Kühlvorrichtung zugeführt, wodurch es möglich wird, das Verhältnis der in der Zeiteinheit geförderten Menge von Wärmegas zur Menge des Kühlmittels immer konstant zu erhalten. Mit dieser einen Fördervorrichtung kann noch eine zweite verbunden sein, die das Kühlmittel dem Kalorimeter ebenfalls in abgemessenen Mengen zuführt und mit der ersten Fördervorrichtung zwangläufig so gekuppelt ist, daß das konstante Verhältnis der in der Zeiteinheit geförderten Mengen von Wärmegas und Kühlmittel gewahrt bleibt.

Kl. 42l. Nr. 173957 vom 9/8. 1904. [27/7. 1906].

Carl Zeiß, Jena, *Verfahren zur Analyse von Gasgemischen.* Das Verf. besteht darin, daß die Ablenkung beobachtet oder photographisch registriert wird, die das Licht durch Brechung erfährt, indem es beim Übergang von dem zu prüfenden Gemisch zu einem Vergleichsmittel (z. B. Luft) oder von dem Vergleichsmittel zum Gemisch oder abwechselnd von einem zum andern in nicht senkrechter Richtung die gemeinsame Berührungsfläche oder eine die Gase trennende Platte trifft.

Kl. 42l. Nr. 175147 vom 28/12. 1905. [9/8. 1906].

Milchwirtschaftlicher Verein im Allgäu, e. V., Kempten, Bayern, *Verfahren*

bekannten zur schnellen Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln dienenden und besteht darin, daſs der zerkleinerte (z. B. in kleine Würfel geschnittene) Käse in eine Fl. mit veränderbarem D. (Salzlösung oder dgl.) gebracht wird, welcher entweder vor ihrer Verwendung ein einem bestimmten Fettgehalt des Käses entsprechendes Gewicht gegeben wurde, oder welche nach dem Eintragen der Käsestücke nach Erfordernis in ihrem D. derart verändert wird, daſs dieselben in der Fl. schweben.

Kl. 48a. Nr. 172921 vom 20/6. 1905. [7/7. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 127464 vom 15/2. 1899; vgl. C. **1902**. I. 156.)

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.* Um die Lebensdauer der Kontaktbäder gemäſs dem Hauptpatent durch dauernde Alkalinität zu verlängern, wird nun dem Bad neben den zu zersetzenden Metallsalzen und den bekannten Leitsalzen wie Chlorammonium, Sulfaten und Citraten von Alkalien so viel *Ätznatron* zugesetzt, daſs eine die Wirkung des Kontaktmetalles auslösende alkal. Reaktion erhalten wird. Ein geringer Zusatz von *Alkaliphosphat* oder *Pyrophosphat*, wie er in ähnlichen Fällen schon bekannt ist, ist auch hier von Vorteil.

Kl. 57b. Nr. 172851 vom 26/10. 1904. [12/7. 1906].
(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 17/12. 1903 gewährt.)

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon, *Mit aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammengesetztem Mehrfarbenfilter versehene lichtempfindliche Platte zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben.* Man hat bereits zur Herst. von Photographien in natürlichen Farben Platten verwendet, welche auf der lichtempfindlichen Emulsionsschicht oder auf der zur Aufnahme derselben bestimmten Unterlage, z. B. einer Glasplatte eine aus gefärbten Glas-, Schellack-, Gelatine- u. dgl. Körnchen bestehende und durch Aufschmelzen oder Aufkleben befestigte Farbrasterschicht besitzen. Um nun der Farbrasterschicht an jeder Stelle das gleiche Lichtbrechungs- und Absorptionsvermögen zu verleihen, wozu es nötig ist, daſs die Gröſse der diese Schicht bildenden Körnchen möglichst gleich u. die Platte lückenlos von der Farbrasterschicht bedeckt ist, werden nun an Stelle der bisher benutzten Glas- etc. Körnchen, mikroskopisch kleine organische Gebilde oder Organismen verwendet, welche wie *Stärkekörnchen*, *Hefepilze*, *Bakterien* u. dgl. von Natur aus eine bestimmte Gestalt und Gröſse aufweisen und sich beliebig färben lassen. Das zur Befestigung dieser Körper verwendete Klebemittel und der zur Überdeckung der Farbrasterschicht verwendete Firnis müssen denselben Brechungsindex wie die Farbrasterschicht besitzen, um überall die gleiche Lichtwirkung zu erzielen und die Zerstreuung der die Platte treffenden Lichtstrahlen zu verhindern. Als Klebemittel verwendet man vorteilhaft ein Gemisch von Gelatine mit Glycerin oder Zucker, als Firnis am besten eine Auflösung von Scammoniumharz in Amylacetat oder dgl. Beispielsweise teilt man Kartoffelstärkekörnchen in drei kleine Haufen, von denen der eine rot, der andere blau und der dritte gelb gefärbt wird, und vermischt sie nach dem Trocknen innig. Auf eine mit den genannten Klebemitteln versehene durchsichtige Unterlage werden nun diese Körnchen etwa mittels eines feinen Pinsels möglichst gleichmäſsig derartig aufgetragen, daſs die einzelnen Körnchen möglichst dicht nebeneinander liegen, ohne einander zu überdecken. Auf diese Schicht wird dann eine sehr dünne Schicht eines durchsichtigen Firnisses und auf

diese die gewöhnliche lichtempfindliche Schicht, beispielsweise die gewöhnliche panchromatische Bromsilbergelatine aufgetragen. Man kann auch unter Zwischenlage einer weiteren Klebemittelschicht zwei solcher Farbrasterschichten übereinander aufbringen. Ein solches dreifarbiges Filter weist je nachdem, wie zufällig die einzelnen gefärbten Körnchen der beiden Schichten übereinander liegen, mehr Farben auf als Grundfarben angewendet wurden, und zwar wird dasselbe dort rot, gelb und blau erscheinen, wo sich gleich gefärbte Körperchen übereinander befinden, hingegen orange, violett oder grün da, wo die übereinander liegenden Körperchen verschiedene Färbung aufweisen.

Kl. 80b. Nr. 173066 vom 24/4. 1904. [9/7. 1906].

Friedrich Bölling, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid.* Um Körper von bestimmter Form aus den genannten Carbiden herzustellen, werden die aus Kohle geformten Gegenstände in fein gepulvertes *Siliciumcarbid* oder *Borcarbid* eingebettet u. einem Glühprozefs so lange unterworfen, bis der aus den Carbiden erzeugte Bor- oder Siliciumdampf ganz oder teilweise in den Kohlekörper eingedrungen ist, so dafs bei genügend langem Glühen die gesamte Kohle der Formstücke in Carbid umgewandelt ist. Die Formstücke sollen als Schleifscheiben, Elektroden etc. Verwendung finden.

Kl. 80b. Nr. 173382 vom 12/1. 1905. [12/7. 1906].

Rudolph Koepp & Co., Oestrich, Rheingau, *Verfahren zur Herstellung von Stuckgips aus chemisch gefälltem und dann gebranntem Gips.* Gefällter u. gebrannter Gips eignet sich wegen seiner grofsen Feinheit nicht als Stuckgips, da er nur einen porösen Gufs gibt; um dies zu vermeiden, wird der genannte Gips nach dem Brennen in einer Kugelmühle, einem Pockwerk u. dgl. derart gestampft, dafs ein mechanisches, sehr inniges Zusammenhaften der einzelnen Gipsmoleküle entsteht, welches auch bei der späteren Behandlung nicht wieder verschwindet, ja unter Umständen ein gelindes Lockern des Stampfgutes nötig macht, wozu vorteilhaft Desintegratoren dienen. Es gelingt also auf diese Weise, den feinen Gips in ein gröberes Pulver von etwa um die Hälfte gröfserer D. umzuwandeln, welches beim Behandeln mit Wasser einen *Stuck* gibt, dessen Festigkeit dem aus gewöhnlichem Stuckgips hergestellten nicht nur gleich kommt, sondern unter Umständen übertrifft.

Kl. 85c. Nr. 173766 vom 15/5. 1904. [3/8. 1906].

William Owen Travis, Hampton (Middlesex), und **Edwin Ault**, Westminster, *Verfahren und Vorrichtung zur biologischen Reinigung von Abwässern durch getrennte Behandlung ihrer festen und flüssigen Stoffe.* Um eine getrennte Behandlung der festen und fl. Stoffe der Abwässer zu ermöglichen, durchfliefsen die Abwässer einen oder mehrere Absetzräume mit solcher Geschwindigkeit, dafs die leichteren festen Bestandteile zur Oberfläche emporsteigen, die schweren festen Bestandteile niedersinken und durch Öffnungen im Boden der Absetzräume mit einem Teil der Fl. in einen unter den Absetzräumen liegenden Verflüssigungsraum gelangen, in welchem sie zum grofsen Teil durch anaerobe biologische Vorgänge verflüssigt werden, was etwa in 15 Stunden erreicht ist. Die hierdurch entstehende Fl. und die über die Absetzrinnen hinweggeflossene Fl. werden nunmehr vereinigt und zur weiteren anaeroben Behandlung in bekannter Weise durch Steinbrockenfilter von unten nach oben hindurchgeführt. Die sich in der Verflüssigungskammer bildenden Fäulnisgase werden am besten abgesaugt und unter der Feuerung verbrannt.

Schluss der Redaktion: den 3. September 1906.

Namenregister.

André, F. 1026.
Ault, E. 1028.
Babel, A. 1009.
Behn, U. 998.
Bellucci, I. 1000.
Bengen, F. 1022.
Besson, A. 993.
Böhm, C. R. 1025.
Bölling, F. 1028.
Boi, E. 1005.
Bokorny, Th. 1013.
Breuil, P. 1023.
Bruhns, G. 1019.
Busch, M. 1020.
Carughi, A. 1011.
Carveth, H. R. 995.
Crookes, W. 999.
Cumming, A. Ch. 1007.
Delury, R. E. 995.
Elektro - Metallurgie 1027.
Engler, C. 1017.
Erdmann, H. 998.
Fahrion, W. 1025.
Faltis, F. 1011.
Fleissner, H. 994.
Foulerton, A. G. R. 1014
Frankl, E. 1002.
Gehlhoff, G. 1018.
Gouy, M. 996.
Grandmougin, E. 1012. 1024.
Harms, F. 994.
Harpf, A. 994.
Harrison, H. G. 1022.
Hauser, A. 1018.
Hauser, O. 998.
Hinsberg, O. 1004.
Höft, H. 1022.
Hoffmann, J. F. 1024.
Johnston, J. 1006.
Junkers, H. 1026.
Kellas, A. M. 1014.
Kertess, A. 1024.
Kickton, A. 1022.
Kintzi 1017.
Köck, G. 1012.
König, J. 1021.
Koepp, R. & Co. 1028.
Kühn, B. 1022.
Küster, F. W. 994.
Kuhtz, E. 1013.
Lissauer, M. 1012.
Ludwig, W. 1021.
Lührig, H. 1021.
Magnusson, J. P. 995.
Mameli, E. 1005.
Marcusson, J. 1018.
Matthes, H. 1021.
Meitner, L. 1000.
Merriman, H. J. 1023.
Milchwirtschaftl. Verein im Allgäu 1026.
Müller, F. 1021.
Neumann, K. C. 1023.
Neumann, R. O. 1014.
Otto, C. & Comp. 1025.
Padoa, M. 1011.
Paessler, J. 1022. 1023.
Parravano, N. 1000.
Passerini, N. 993. 1019.
Phillips, H. A. 1023.
Ponzio, G. 1003.
Ranfaldi, F. 998.
Regensburger, P. 1014.
Reiß, F. 1014.
Richardson, Cl. 1016.
Rideal, S. 1022.
Russig, F. 1025.
Schmidt, O. 1009. 1010.
Schneider, S. 1020.
Segin, A. 1014. 1021.
Siegfeld, M. 1014.
Silberrad, O. 1023.
Snowdon, R. C. 1021.
Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils 1027.
Soddy, F. 995.
Soltsien, P. 1020.
Stillich, O. 1001.
Strache, H. 1025.
Tatlock, R. R. 1012.
Thamm, R. 1016.
Thom, Ch. 1014.
Thomson, R. T. 1012.
Tobler, F. 1020.
Travis, W. O. 1028.
Vagedes 1013.
Van't Hoff, J. H. 998.
Venator, M. 1026.
Walder, E. 1012.
Walker, J. 996. 1008.
Wegscheider, R. 1002.
Wetham, W. C. D. 997.
White, G. R. 999.
Will, W. 1000.
Winkelblech, H. 1024.
Woker, G. 1000.
Zeiß, C. 1026.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. September 1906.

12h. C. 14417. **Bleisuperoxydüberzüge**, Verfahren zur Erzeugung festhaftender — auf Elektrodenkohle durch Elektrolyse von Bleisalzlösungen, insbesondere für die Verwendung als Anoden in Chloridlösungen. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 2/3. 1906.

21f. D. 16146. **Leuchtkörper**, Verfahren zur Herstellung von — für elektrische Glühlampen aus hitzebeständigen unedlen Metallen, insbesondere aus Molybdän, Wolfram, Vanadium, Tantal. Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. 11/8. 1905.

22f. F. 19495. **Farblacke und Pigmentfarbe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/11. 1901.

29b. T. 11141. **Seide**, Verfahren zur Herstellung von künstlicher — und künstlichen Haaren aus Kaseïn. Dr. Friedrich Todtenhaupt, Dessau. 5/4. 1906.

39b. B. 42875. **Zelluloidähnliche Massen**, Verfahren zur Darstellung —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/4. 1906.

40a. F. 19581. **Kupferkieshaltige Erze**, Verfahren der Zugutemachung — durch Erhitzung ohne oder mit geringer Luftzufuhr und unter Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels. Dr. O. Frölich, Berlin. 7/8. 1903.

13. September 1906.

21. S. 19992. **Schweflige Säure**, Vorrichtung zum Reinigen heisser Gase, namentlich —. John Shields, Willesden Green. 31/8. 1904.

21. S. 19993. **Schweflige Säure**, Verfahren zur Reinigung von — für den Bleikammerprozess. John Shields, Willesden Green. 31/8. 1904.

Klasse:

12i. S. 21666. **Salpetersäure**, Verfahren zum Konzentrieren von — durch Elektrolyse. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen IV. 27/9. 1905.

12i. W. 24797. **Stickstoffdioxyd**, Verfahren zur Darstellung von — durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konzentrierte Salpetersäure. Paul Winand, Köln. 20/11. 1905.

12k. Sch. 24453. **Alkalicyanide**, Verfahren zur Darstellung von — aus Alkalimetall freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur. Dr. Otto Schmidt, Bonn a. Rh. 9/10. 1905.

12o. B. 37053. **Alkoxyglycole**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 40342. Auguste Béhal und Marcel Sommelet, Paris. 28/4. 1904.

12o. B. 40546. **Amine**, Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/7. 1905.

12o. C. 13419. **Fette**, Verfahren zur Herstellung haltbarer Jodpräparate aus — durch Jodierung. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 25/2. 1905.

12o. H. 37346. **Ameisensäure**, Verfahren zur Darstellung konzentrierter — aus Formiaten; Zus. z. Pat. 169730. Dr. Max Hamel, Grünau, Mark. 22/4. 1904.

12o. K. 29849. **Dithioglykolsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 30/6. 1905.

80b. B. 39014. **Masse**, Verfahren zur Herstellung künstlicher — und Gegenstände aus natürlichen oder künstlichem Korund oder geschmolzenem Aluminiumoxyd und Zement, Kalk, Gips oder anderen mit Wasser erhärtenden Bindemitteln. C. F. Boehringer und Söhne, Mannheim-Waldhof. 20/1. 1905.

Königl. Technische Hochschule zu Danzig in Langfuhr.

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1906/07 finden vom 20. September bis 25. Oktober 1906 statt. Das Programm wird gegen Einsendung von 0,50 Mark (Ausland gegen 0,80 M.) versandt. [129] Der Rektor.

Bezugsquellen
a. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19. [111]

R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.

Nr. 13. S. 1029—1096.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 2. 26. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Siedentopf (H.), Mikroskop für hohe Temp. 1029.
Aufhäuser, Hitzdraht 1029.
Dolezalek (F.), Zeigerelektrometer 1029.
Zeifs (C.), Natriumbrenner 1029.
Krżižan (R.), Ölpipette 1029.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Luther (R.), Fortpflanzung chem. Rkk. 1030.
Büchner (E. H.), Mischbarkeit v. Diphenylamin und CO_2 1030.
Biltz (W.), Hydrate in wss. Lsg. 1031.
Denison (R. B.) u. Steele (B. D.), Messung der Hydrolyse in wss. Lsg. 1031.
Zsigmondy (R.), Teilchengröfsen in Hydrosolen 1031.
Lottermoser (A.), Verhalten der irreversiblen Hydrosole gegen Elektrolyte 1031.
Riesenfeld (H.), Knallgasvoltameter mit Ni-Elektroden; Nickelsuperoxyd 1032.
Lewis (G. N.) u. Jackson (R. F.), Polarisation an einer Hg-Kathode 1032.
v. Steinwehr (H.), Korngröfse v. Hg_2SO_4 in Normalelementen 1032.
Massoulier (P.), Widerstand u. Viskosität von Elektrolytlsgg. 1033.
Bloch (L.), Durch die Nernstlampe erzeugte Ionen 1033.
Schtschukarew (A.), Wärmestrahlung bei kalorimetr. Verss. 1033.
Sackur (O.), Passivität und Katalyse 1034.
Rohland (P.), Katalyt. Wrkg. der H- und OH-Ionen auf hydrolytische Rkk. 1034.
Coehn (A.), Elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium 1034.

Anorganische Chemie.

Chassy (A.), Einfluſs des Druckes und der Entladung auf die Bildung von Ozon 1035.
Grunmach (L.), Oberflächenspannung von fl. O u. N 1035.
Inglis (J. K. H.) u. Coates (J. E.), Dichten von fl. N u. O 1035.
Gray (R. W.), Fehler in Stas' N-Werten 1035.
Spring (W.), Hydrat des S 1036.
Dukelski (M.), Borate 1036.
Siedentopf (H.), Kolloid. Alkalimetalle 1037.
Oettel, Merkwürdige Kristalle 1037.

Guntz, Barium aus Suboxyd 1037.
Orlow (N.), Reindarst. der Cerverbb. 1037.
Urbain (G.), Kathodische Phosphoreszenzspektren v. in Kalk gel. Terbium u. Dysprosium 1038.
Moissan (H.) u. Hönigschmid (O.), Darst. des Th 1038.
Hahn (O.), Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums 1038.
Danysz fils (J.), Radioakt. Pb aus Pechblende 1039.
Bredig (G.), Teletow (J.) u. v. Antropow (A.), Heterogene Katalyse; Oxyd d. Hg 1039.
Moser (L.), Einw. v. H_2O_2 auf Bi-Salze 1039.
Marino (L.), Elektrolyt. Darst. der Vanadosalze; Vanado- und Vanadisalze 1040.
Cohen (E.) u. Van Heteren (J.W.), Physikal.-chem. Verh. v. Ag u. Au 1040.
Neumann (B.), Elektrolyt. Fällung des Au aus Cyanidlagg. 1040.
Quennessen (L.), Abnutzung des Pt durch H_2SO_4 1041.
Curry (B. E.), Elektrolyt. Korrosion von Bronzen 1041.

Organische Chemie.

Jackson (H.) u. Laurie (D. N.), Verh. der Dämpfe des Methylalkohols und Acetaldehyds gegen elektr. Entlad. 1041.
Hartley (W. N.), Absorptionsspektren in Beziehung zur chem. Struktur 1041.
Fournier (H.), Einw. v. HBr auf gesätt. prim. u. sek. Alkohole 1042.
Taylor (M.), Konst. des Acetons 1042.
Lumière (A. u. L.) u. Barbier (H.), Beständigkeit der wss. und alkoh. Lagg. des Essigsäureanhydrids 1042.
Bodenstein (M.) u. Dietz, Fermentative B. und Verseifung von Estern 1043.
Sproxton (F.), Ester d. Triacetsäurelaktons und der Triacetsäure 1044.
Stuhetz (J.), Einw. v. NaClO auf Aminoverbb. 1044.
Purdie (Th.) u. Rose (R. E.), Alkylierung der l-Arabinose 1045.
Purdie (Th.) und Young (Ch. R.), Alkylierung der Rhamnose 1045.
Wolff (J.) und Fernbach (A.), Einfluss v. Mineralverbb. auf die Verflüssigung der Stärke 1046. — Einfluss v. SS., Basen u. Salzen auf die Verflüss. der Stärke 1046.
Silberrad (O.) und Farmer (R. C.), Zers. der Nitrozellulose 1046.
Mc Kee (R. H.), Darst. v. Cyanaminen 1046.
Grossmann (H.) und Schück (B.), Verbb. der Metallrhodanide mit org. Basen 1047. — Äthylendiammoniumdoppelsalze 1048.
Thiele (J.), Balhorn (H.) u. Albrecht (W.), Kondens. des Cyklopentadiëns 1050.
Henle (F.), Redukt. von α,β-ungesätt. Carbonsäureestern durch Al-Amalgam 1051.
Ciusa (R.), Einw. von Br auf Pseudocumol 1053. — Verbb. der Trinitrobenzolderiv. mit aromat. Subst., die die Seitenkette —CH : N— enthalt. 1053 — Chem. Wirk. des Lichts 1054.
Pierron (P.), Aromat. Azocyanamine 1054.
Morgan (G. Th.) und Micklethwait (F. M. G.), Diazoderivate der aliphat.-arom. ω-Benzolsulfonylaminobenzylamine 1055.
Goldschmidt (H.) u. Sunde (E.), Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenür 1056.
Puxeddu (E.), 5-Aminoderivat der Salicylsäure 1058.
Kohler (E. P.), Rk. zwischen stereoisomeren ungesätt. Verbb. und organ. Magnesiumverbindungen 1058.
Hewitt (J. Th.) u. Mitchell (H. V.), Beweglichkeit von Substituenten in Derivaten des β-Nephtols 1061.
Barger (G.), Saponarin 1062.
Vila (A.) und Piettre (M.), Fluoride und Oxyhämoglobin 1063.
Johnson (T. B.) u. Mc Collum (E. V.), Einw. von KSCN auf Imidchloride 1063. — Purine aus Harnstoff pyrimidinen 1064.
Johnson (T. B.), Johns (C. O.) u. Hey (F. W.), 5-Nitrocytosin u. dessen Reduktion zu 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin 1066.
Steudel (H.), Oxydation der Nukleinsäure 1068.
Lumière (A. u. L.) u. Seyewetz, Einw. der Tonerdesalze auf Gelatine 1069.

Physiologische Chemie.

Wedemeyer (K.), Öl der Javaoliven 1069. — Owalaöl 1070.
Vintilesco (J.), Nachweis und Best. des Syringins 1070.
Duclaux (J.), Diastasen 1071.
Tarchanoff (J.) und Moldenhauer (J.), Radioaktivität der Pflanzen 1071.
Determann, Viskosität des Blutes 1071.
Lépine (R.) und Boulud, Ursprung des CO im Blut 1072.
Krimberg (R.), V. von Carnosin, Carnitin und Methylguanidin im Fleisch 1072.
Kutscher u. Lohmann, Nachweis toxischer Basen im Harn 1073.
Fries (J. A.), Darmgase 1073.
Benedict (F. G.), Nahrungsbedürfnis des Körpers 1073.
Henriques (V.) u. Hansen (C.), Stickstoffgleichgew. durch Heteroalbumosen 1074.
Durig (A.), Einw. v. A auf die Steigarbeit im Hochgebirge 1074.
Laqueur (E.), Wrkg. des Chinins auf Fermente 1074.
Danneel (H.), Entstehung der HCl im Magen. Verdauungskraft der Pflanzen 1074.
Jaffé (M.), Entstehung des Kreatins im Organismus 1074.
Fischler (F.), Urobilinfrage 1075.
Lüthje (H.), Eiweißsynthese im Körper 1076.
Schultz (W. H.), Wrkg. von Chloralhydrat auf den Herzmuskel 1076.
Edinger (A.) und Clemens (P.), Rhodanverbb. im Tierkörper 1076.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 13. 26. September.

Apparate.

H. Siedentopf, *Über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop (Mikroskopie bei hohen Temperaturen).* Es wird ein App. demonstriert und beschrieben, der die mikroskopische u. auch ultramikroskopische Beobachtung stark erwärmter Präparate (bis 800°) gestattet. Die Einzelheiten sind im Original u. den diesem beigegebenen Zeichnungen zu ersehen. Der App. eignet sich besonders zur Unters. der flüssigen u. der scheinbar lebenden Kristalle nach LEHMANN. (Z. f. Elektroch. **12**. 593—96. 10/8. [21/5.*]. Jena. Optische Werkstätte v. KARL ZEISS. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Aufhäuser, *Hitzdraht zur konstanten Umwandlung von Stromarbeit in Wärme.* Um bei kalorimetrischen Bestst. genau meſsbare Wärmemengen zu erzeugen, wird ein Konstantanbandwiderstand konstruiert, dessen einzelne Windungen durch Glimmerplättchen isoliert sind. Der ganze Widerstand befindet sich in einem Probierrohr aus Glas, das, in das Kalorimeter gebracht, nur etwa den Raum eines Thermometers einnimmt. (Z. f. chem. Apparatenkunde **1**. 584—85. 15/8.) BRILL.

F. Dolezalek, *Über ein hochempfindliches Zeigerelektrometer.* Ein elektrostatisches Voltameter, wie es besonders für radioaktive Messungen gefordert wird, muſs, um den Vergleich mit den elektromagnetischen Präzisionsinstrumenten aushalten zu können, gut gedämpft u. bequem transportabel sein. Diesen Bedingungen genügt ein THOMSONsches Quadrantelektrometer, dessen Nadel nicht in einer rechtwinkligen Quadrantenschachtel, sondern in einer kugelförmigen schwingt. Dann kann die Entfernung zwischen Nadel u. Quadranten verkleinert u. die Empfindlichkeit auch bei stärkerem Faden gesteigert werden. Das Instrument ist mit einem Zeiger versehen, dessen Ausschlag proportional der angelegten Spannung ist. Der App. ist aus den optischen Werkstätten von BARTELS in Göttingen für 50 Mark zu beziehen. (Z. f. Elektroch. **12**. 611—13. 10/8. [22/5.*] Göttingen. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Carl Zeiſs, *Neuer Natriumbrenner.* (Chem.-Ztg. **30**. 835. — C. **1906**. I. 1591.) BLOCH.

R. Krtiſan, *Ölpipette.* Der Vf. beschreibt eine leicht anzufertigende Vorrichtung, welche zum Abwägen von Ölen dient. Je nach der gewünschten Gröſse des App. wird ein passendes Glasrohr zu einer feinen Spitze ausgezogen. Als Verschluſs der Öffnung wird von innen ein Glasstab mit Hilfe von etwas feinem Smirgelpulver und Wasser eingeschliffen. Das andere Ende des Glasrohres wird etwas verengt und dient einmal als lose Führung für den Glasstab und ferner als Träger eines weiten Gummischlauches, an dem zwecks Füllung der Pipette angesaugt wird. Durch leises Lüften des Ventilstabes kann man jede beliebige Menge Öl ausfliefsen lassen und als Gewichtsdifferenz bestimmen. Nach Ermittlung der

Tropfengröße des App. oder durch Anbringung einer Teilung an dem Glasrohr läßt sich die ausgeflossene Ölmenge auch durch die Tropfenzahl oder volumetrisch bestimmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 212—13. 15/8. Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Dtsch. Univ.) FRANZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Luther, *Räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen.* Es handelt sich um das Problem, eine chemische Erklärung für die Fortpflanzung eines Reizes im Nerven zu finden. Ein Analogon ist z. B. eine mit einer Mischung von Oxalsäure und Permanganat gefüllte Röhre. Bei Abwesenheit von Manganosalz bleibt die Farbe des Gemisches längere Zeit unverändert. Wird aber eine Stelle mit dem katalytisch wirksamen Manganosalz geimpft, so wird die Rk. eingeleitet, das entstehende Mn-Salz wirkt autokatalytisch, diffundiert weiter u. pflanzt die Rk. räumlich fort. Die Geschwindigkeit beträgt einige ccm in der Stunde, u. zwar gilt für sie die Gleichung: $v = a\sqrt{K \cdot D \cdot C}$. a und K sind Konstanten, D der Diffusionskoeffizient des Autokatalysators und C eine Konzentration. Da K bei manchen Rkk. sehr große Werte annehmen kann, so steht prinzipiell nichts im Wege, daß v die großen Werte erreicht, die der Nervenfortpflanzung zukommen. Andere solche Rkk. im homogenen System, die sich räumlich durch Diffusion des Autokatalysators fortpflanzen, sind die Spaltung von Äthylsulfat, die Reduktion der Halogensäuren durch As_2O_3 u. andere mehr. Man kann solche Rkk. als „isotherme Explosionen" bezeichnen, ihr Studium kann daher bei der Unters. der Explosionsvorgänge von praktischer Bedeutung werden. (Z. f. Elektroch. 12. 596—98. 10/8. [22/5.*] Leipzig. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

E. H. Büchner, *Die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten: Das System Diphenylamin und Kohlensäure.* Vom Standpunkt der Phasenregel wird an der Hand von zahlreichen Diagrammen und Raumfiguren mit Druck, Temperatur und Konzentration als Achsen eine Übersicht über die möglichen Gleichgewichte in Systemen von 2 Stoffen von begrenzter Mischbarkeit gegeben unter der Voraussetzung, daß die Stoffe im fl. oder fl. und dampfförmigen Zustand sind. Es lassen sich dann 3 Klassen unterscheiden: I. **Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.** Es gibt zwei „kritische Endpunkte", das sind solche, wo zwei Phasen in Ggw. einer dritten identisch werden. — II. **Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur zu; die beiden Fll. werden identisch.** — III. Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. **Die eine der fl. Phasen wird mit dem Dampfe identisch.** In beiden letzten Fällen gibt es nur einen kritischen Endpunkt. In diesen 3 Klassen sind noch die Fälle zu unterscheiden, ob ein Maximaldruck existiert oder nicht.

Wenn eine der Komponenten als **feste Phase** auftritt, ist es notwendig, 4 Klassen zu unterscheiden. Die einzelnen Fälle werden eingehend diskutiert, doch ist eine kurze Wiedergabe ohne die zahlreichen komplizierten Figuren des Originals nicht möglich.

Das System *Diphenylamin-Kohlensäure* wird als Beispiel mit Hilfe einer CAILLETETschen Pumpe untersucht, und Druck p und Temperatur t, bei denen festes Diphenylamin im Gleichgewicht mit seiner Lsg. u. mit fester CO_2 u. deren Dampf ist, bestimmt. Die Verss. werden in einem Rohr vorgenommen, dessen Inhalt mittels eines elektromagnetischen Rührers gerührt wird, und der Druck mit einem geschlossenen Luftmanometer gemessen. Ein Vergleich der erhaltenen Kurve mit der Dampfspannungskurve für reine CO_2 zeigt, daß sie fast zusammenfallen. Für

den kritischen Endpunkt wird t 31,6, p 74,1—74,5 Atm. erhalten. Die Löslichkeit von *Diphenylamin* bei diesem Punkt wird zu 0,0013 Mol. pro 100 g CO_2 berechnet. Die Dreiphasenkurve hat die durch die Theorie verlangte Lage.

Verss. zur Best. der Mischungsdrucke bei veränderlicher Temperatur deuten darauf hin, daſs die Mischbarkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Mit Hilfe der vx-Kurve werden für die Zus. der koexistierenden fluiden Phasen wegen der ungünstigen Konzentrationsverhältnisse nur angenäherte Werte erhalten. (Z. f. physik. Ch. **56**. 257—318. 31/7. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) BRILL.

Wilhelm Biltz, *Notiz zu den Arbeiten von Herrn C. Jones über Hydrate in wässeriger Lösung.* Vf. protestiert dagegen, daſs JONES (cf. S. 1) seine in einer ausführlichen Polemik (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3036; C. **1904**. II. 1089) gegen eine Arbeit von JONES und GETMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1511; C. **1904**. II. 1089) dargelegten Entwicklungen über die Hydratheorie nicht berücksichtigt. Die wesentlichsten Punkte der von JONES vertretenen Theorie sind vom Vf. bereits früher (Z. f. physik. Ch. **40**. 185; C. **1902**. I. 967) aufgestellt worden. Darauf, daſs die Molekülzahl des addierten W. mit der Verdünnung steigt, wie JONES nunmehr zugibt, hat Vf. schon lange vorher aufmerksam gemacht. Dagegen gebührt JONES die Priorität für die Methode der Berechnung der Hydratzus. aus Leitfähigkeitsmessungen, die nach Ansicht des Vfs. unrichtig ist, da die BILTZsche Hydrattheorie eine plausible, aber zunächst nur rohe, nicht zu solchen Berechnungen geeignete Hypothese ist. (Z. f. physik. Ch. **56**. 463—64. 17/8.) BRILL.

Robert Beckett Denison und **Bertram Dillon Steele**, *Eine neue Methode zur Messung der Hydrolyse in wässerigen Lösungen auf Grund einer Betrachtung über die Beweglichkeit der Ionen.* (J. Chem. Soc. London **89**. 999—1013. Juni. HERIOT-WATT-College. Edinburgh. — C. **1906**. II. 291.) SACKUR.

R. Zsigmondy, *Über Teilchengröſsen in Hydrosolen.* Mit Hilfe des TYNDALLschen Vers. hat man die Hydrosole als optisch inhomogen erkannt. Mit dem Ultramikroskop gelingt es, die Anzahl der Teilchen in einem gegebenen Vol. zu zählen, wenn ihre Gröſse einen gewissen Wert überschreitet. Solche Teilchen werden „*Submikronen*“ genannt, kleinere dagegen „*Amikronen*“. Doch auch deren Zählung gelingt unter Umständen nach einer indirekten Methode. Kolloidale Goldteilchen haben z. B. die Eigenschaft, Übersättigungen in gold- u. silberhaltigen Reduktionsgemischen auszulösen u. dadurch zu gröſseren Gebilden heranzuwachsen, die ihrerseits als Submikronen zählbar sind. Auf diese Weise kann man die Eigenschaften von Goldsgg. als Funktion der Teilchengröſse studieren. Diese Unterss. werden an der Hand von Verss. und Tafeln demonstriert (cf. auch des Vfs. Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905). Die Farbe ist bei einer mittleren Teilchengröſse (10—100 $\mu\mu$) am intensivsten. Lsgg., deren Teilchen kleiner als 1 $\mu\mu$ sind, erscheinen optisch homogen. Es erscheint nicht möglich, aus dem chemischen Verhalten von Hydrosolen, aus der Stabilität oder Farbe, Rückschlüsse auf die Teilchengröſse zu ziehen. (Z. f. Elektroch. **12**. 631—35. 17/8. [22/5.*] Jena. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

A. Lottermoser, *Das Verhalten der irreversiblen Hydrosole Elektrolyten gegenüber und damit zusammenhängende Fragen.* Der Vf. gibt eine eingehende und kritische Übersicht über die bisherigen Forschungen, besonders über die Fragen nach den elektrischen Ladungen der Kolloide u. ihrer Adsorptionsfähigkeit Elektrolyten gegenüber. Diese letztere kommt sowohl den Hydrogelen wie den Hydrosolen zu. Ihre Erklärung bedarf noch weiterer Unterss. (Z. f. Elektroch. **12**. 624—30. 17/8. [12/5.*] Dresden. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

H. Riesenfeld, *Über Knallgasvoltameter mit Nickelelektroden und die Bildung von Nickelsuperoxyd.* Gelegentlich einer früheren Arbeit hatte der Vf. gefunden (Z. f. physik. Ch. **40**. 84; **45**. 461; C. **1902**. I. 904; **1903**. II. 1357), dafs Knallgasvoltameter mit Ni-Elektroden auch bei Anwendung chlorfreier NaOH nicht immer dem FARADAYschen Gesetz entsprechende Gasmengen entwickeln. Zur näheren Unters. wurden mehrere Knallgasvoltameter mit Ni- u. Pt-Elektroden und Cu- und Ag-Voltameter hintereinander in ein u. denselben Stromkreis geschaltet. Während die Pt-Voltameter stets gut stimmende Werte ergaben, entwickelte sich an den Ni-Elektroden zu wenig Knallgas, und zwar relativ um so weniger, je kleiner die Stromstärke war. Die Differenzen betrugen bei 0,15 Amp. bis 6%. Zur Erklärung könnte man annehmen, dafs die Ni-Elektroden katalytisch auf den abgeschiedenen H_2 u. O_2 einwirken, und daher ein Teil der Stromarbeit durch Wasserbildung verloren geht. Andererseits wurde jedoch beobachtet, dafs die Ni-Anoden sich mit einem braunen Überzug bedecken, der kathodisch wieder verschwindet. Derselbe Überzug entsteht auf einer Pt-Anode, die in $Ni(OH)_2$ taucht, welches durch Fällen von $NiSO_4$-Lsg. mit NaOH entstanden ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Stoffes ergab die Formel $Ni_2O_3 \cdot 4H_2O$. Bei 200° gibt er 2 Mol. H_2O ab. (Z. f. Elektroch. **12**. 621—23. 17/8. 1906. [Juni 1905.] Breslau. Anorg. u. physik. Abteilung des Univ.-Lab.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis u. **Richard Fay Jackson**, *Galvanische Polarisation an einer Quecksilberkathode.* Die Polarisation an einer Quecksilberkathode bei der elektrolytischen Abscheidung von H aus n. H_2SO_4 wird mittels eines einfachen, im Original eingehend beschriebenen App. untersucht, indem die EMK. zwischen den beiden Elektroden bei Durchgang eines bestimmten Stroms u. dann bei unendlich kleinem Strom gemessen wird. Als unpolarisierbare Elektrode wird eine platinierte Platinblechspirale, die von H umspült wird, verwendet. Der H, die H_2SO_4 u. das Hg werden sehr sorgfältig gereinigt. Man erhält vollständig reines Quecksilber durch Erhitzen von auf nassem Wege hergestelltem HgO im luftverd. Raum. — Es wurde die Polarisationskurve bis zu 0,7 Volt hinauf aufgenommen, dieselbe zeigt keinen Knickpunkt. Die Beziehung zwischen Potential E und Strom I läfst sich sehr genau durch $E = A \log I + B$ wiedergeben, worin A und B Konstanten sind. Die Punkte auf dem Rückweg vom hohen Potential liegen alle oberhalb dieser Linie, was sich durch eine Art Autokatalyse erklären liefse. Dafs E eine einfache logarithmische Funktion ist, ist nur möglich, wenn die Polarisation nur durch die Ansammlung eines einzigen chemischen Rk.-Prod. bedingt ist, das rein chemisch nach dem Massenwirkungsgesetz entfernt wird. Nach Ansicht der Vff. ist also die Polarisation nicht durch die Langsamkeit der Diffusion der Wasserstoffionen oder des H von der H-Elektrode weg bedingt, sondern durch irgend eine Zwischenrk. — Nach TAFEL (Z. f. physik. Ch. **34**. 200; C. **1900**. II. 553) verläuft die Rk. $2H^{\cdot} + 2\ominus = H_2$ nicht in einer einzigen Stufe, sondern in den beiden: $H^{\cdot} + \ominus = H$ und $2H = H_2$. Die langsame Geschwindigkeit dieser zweiten Rk. ist es vielleicht, welche die Polarisationserscheinungen verursacht.

Mit steigender Temperatur wird bei gegebenem E der Strom kleiner, doch ist dieser Einfluss der Temperatur auf die Polarisation sehr gering. Bei höheren Potentialen als 0,7 Volt begann der Strom zu schwanken, was vielleicht auf die B. eines unbeständigen H-Amalgams zurückzuführen ist. (Z. f. physik. Ch. **56**. 193 bis 211. 17/7. Cambridge, Mass. HARVARD College.) BRILL.

H. v. Steinwehr, *Über den Einfluss der Korngröfse auf das Verhalten des Merkurosulfats in den Normalelementen.* Normalelemente, die mit *Merkurosulfaten* verschiedener Herkunft hergestellt werden, zeigen dauernde Differenzen bis zu

0,5 Millivolt. Eine Verunreinigung kann nicht die Ursache dieser Abweichungen sein, da der absichtliche Zusatz von Fremdstoffen nur eine vorübergehende Änderung der EMK. hervorruft. Vielmehr erscheint es wahrscheinlich, daſs die *Korngröſse* des Präparates einen maſsgebenden Einfluſs auf seine elektromotorische Wirksamkeit ausübt. Tatsächlich zeigten auch 2 von KAHLBAUM u. MERCK bezogene Präparate, die im Normalelement eine Differenz von 0,5 Millivolt besitzen, u. Mk. die erwarteten Unterschiede in der Kristallgröſse. Grobkristallinische Präparate müſsten sich demnach identisch verhalten. Durch sehr langsame Fällung von Merkuronitrat mit Natriumsulfat dargestelltes Merkurosulfat gab jedoch ganz unregelmäſsige Resultate, offenbar, weil die relativ groſsen Kristalle nicht im Stande sind, an der Elektrode dauernd Sättigung zu erhalten. Die Korngröſse muſs daher einen geeigneten Mittelwert besitzen. Dieser wird erhalten, wenn man etwa molekular normale Lsgg. in dünnem Strahl sich mischen läſst. Nach dieser Methode kann man unter den verschiedensten Umständen Normalelemente aufbauen, die nur um wenige Hunderttausendstel Volt voneinander differieren. Weitere Verss. zeigen, daſs eine etwaige Beimengung isomorpher Stoffe [Na_2SO_4 oder $Hg(NO_3)_2$] keinen nennenswerten Einfluſs ausüben kann. (Z. f. Elektroch. **12**. 578—81. 10/8. [21/5.*] Berlin. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

P. Massoulier, *Über die Beziehung zwischen dem elektrischen Widerstand und der Viskosität von Elektrolytlösungen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 773; C. **1900**. I. 894.) Es wurden die Leitfähigkeiten u. die innere Reibung von Lsgg. von *HCl* in Mischungen von W. und Glycerin bei 0° bestimmt. Widerstand u. Viskosität nehmen bei allen Konzentrationen in demselben Sinne zu, doch sind beide Gröſsen einander nicht genau proportional. Dasselbe gilt für Lsgg. von Zucker in W. bei 25°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 218—20. [23/7.*].) SACKUR.

L. Bloch, *Über die Beweglichkeit der durch die Nernstlampe erzeugten Ionen.* Die Beweglichkeit der Gasionen, die durch die Nernstlampe erzeugt werden, wird nach der üblichen elektrischen Methode bestimmt. Der erhaltene Mittelwert beträgt 0,30 mm, wenn die Messungen bei hohen Temperaturen in der Nähe des Glühkörpers ausgeführt werden. Werden dagegen die ionisierten Gase erst abgekühlt und dann der Messung unterworfen, so wurden Beweglichkeiten von 0,02 mm gefunden. Dieselbe Gröſsenordnung gilt für die Ionen in Flammengasen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 213—15. [23/7.*].) SACKUR.

A. Schtschukarew, *Über die Korrektur für die Wärmestrahlung bei kalorimetrischen Versuchen.* Die für die Berechnung des Wärmeverlustes bei solchen Verss. allgemein benutzte PFAUNDLERsche Formel wurde von diesem Forscher selbst (POGGEND. Ann. **129**. 114) unter der Voraussetzung abgeleitet, daſs der Wärmeverlust des Kalorimeters nur von der Strahlung abhängig sei. Vf. weist nach, daſs diese Formel auch gilt, wenn man den von der Strahlung unabhängigen Wärmeverlust durch Verdampfung des W. berücksichtigt. Mathematisch wird abgeleitet, daſs die Korrektur für den Wärmeverlust den möglichst kleinsten Wert annimmt, wenn $v/v' = 2n - 1$, worin n die Zahl der Zeitintervalle der Hauptperiode, v und v' die beobachteten Wärmeverluste pro Zeitintervall in der Anfangs- und in der Hauptperiode bedeuten. Durch Vorverss. läſst sich die Anfangstemperatur des Kalorimeters so einstellen, daſs diese Bedingung erfüllt ist.

Für die annähernde Berechnung des Wärmeverlustes wird die vereinfachte Korrektionsformel $\Delta t = nv + (2n - m)(v' - v) \cdot {}^1/_2$ vorgeschlagen, worin m die Anzahl der Intervalle bedeutet, in denen sich die Temperatur rasch ändert. (Z. f. physik. Ch. **56**. 453—66. 17/8. Moskau. Physik. Inst. d. Univ. Therm. Lab.) BRILL.

talle dann passiv, wenn ihre anodische Auflösung, d. h. ihre Rk. mit den entladenen Anionen, langsam erfolgt (Z. f. Elektroch. **10**. 841; C. **1904**. II. 1589). Diese anodische Auflösung verläuft über eine Zwischenrk., nämlich über die Verbrennung des intermediär abgeschiedenen Wasserstoffs, nach dem Schema z. B.:

$$\text{I. } Me + 2H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2; \qquad \text{II. } 2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Rk. I. verläuft rasch, II. dagegen bei den passiven Metallen langsam. Demnach können nur solche Metalle passiv werden, die eine geringe katalytische Wirksamkeit für die Wasserstoff-Sauerstoffvereinigung entfalten. Zur Prüfung der Theorie mußte die katalytische Kraft der verschiedenen Metalle verglichen werden; hierzu diente die Messung des *Reststromes* an kleinen Kathoden der verschiedenen Metalle in lufthaltiger Na_2CO_3-Lsg. Solange die Spannung unterhalb des Zersetzungspunktes des W. bleibt, ist die Stromstärke unmittelbar ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der der zur Kathode geführte Wasserstoff von dem Sauerstoff der Lsg. depolarisiert wird.

Die Versuchsanordnung war der früher vom Vf. benutzten nachgebildet (Z. f. physik. Ch. **54**. 641; C. **1906**. I. 1220), die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Es ergab sich, daß die katalytische Kraft der Metalle in der Reihenfolge Ag, Pt, Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Fe, Cr abnimmt; in derselben Folge nimmt ihre Passivierbarkeit zu. Das Sn steht unter den typisch passiven Metallen; dementsprechend wird nachgewiesen, daß es sich in NaOH-Lsg. wie eine unangreifbare Anode verhält. Ferner ergab sich, daß kathodische Polarisation, also Aktivierung des Metalls, den Reststrom vergrößert, also die katalytische Kraft steigert, anodische Polarisation oder Passivierung sie herabmindert. Alle diese Verss. lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Verbrennung des H_2 in der festen Metallphase stattfindet, und zwar nach den bekannten Gesetzen der Rk.-Kinetik. Die Passivierung besteht dann nur in einer Verminderung der H_2-Konzentration im Metall u. einer dementsprechenden Verlangsamung seiner Verbrennungsgeschwindigkeit. (Z. f. Elektroch. **12**. 637—41. 17/8. [22/5.*] Breslau. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Paul Rohland, *Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf hydrolytische Reaktionen.* Vf. hat (Z. f. physik. Ch. **41**. 739; C. **1902**. II. 1029) die Hypothese aufgestellt, daß die Ursache der Hydratationsbeschleunigung die B. von nichtdissociiertem W. aus dem OH' des W. u. dem H'-Ion der S. oder dem H' des W. u. dem OH' der Base sei, das im status nascendi befindlich u. daher sehr reaktionsfähig sei. Vf. polemisiert gegen ein kritisches Ref. dieser seiner Arbeit im Jahrb. f. Elektroch., worin gegen die Hydratation der Ionen des W. der Einwand erhoben wird, daß diese wegen ihrer größeren Beweglichkeit wahrscheinlich wenig hydratisiert sind. Nach der obigen Hypothese ist aber die Hydratation der Ionen des W. gar keine dauernde, indem das entstehende nichtdissociierte W. sich ja sogleich mit dem zu hydratisierenden Stoffe verbindet. Vf. ist der Ansicht, daß sich alle beobachteten Tatsachen durch seine Hypothese deuten lassen. Vielleicht hängen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und Auftreten eines im status nascendi befindlichen W. allgemein auch bei anderen Rkk. ursprünglich zusammen. (Z. f. physik. Ch. **56**. 319—20. 31/7. Stuttgart. Techn. Hochschule.) BRILL.

A. Coehn, *Demonstration elektrischer Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium* (cf. S. 409). Beim Zerfall von Ammoniumamalgam treten elektrische Erscheinungen auf, derart, daß ein negativ geladenes Elektroskop entladen wird; ist dasselbe positiv

Beim Zerfall des Ammoniums positiv geladene Teilchen
scheinung wird durch einen einfachen Vers. demonstrier
schon mit Bruchteilen eines mg NH_4. (Z. f. Elektroch
Göttingen. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch.

Anorganische Chemie.

A. Chassy, *Einfluß des Druckes und der Form der vom Ozon.* In einem BERTHELOTschen Ozoniseur häng
Ozonbildung von der elektrischen Spannung ab, die m
jedoch nicht. Je kleiner der Druck ist, um so größer i
geschwindigkeit des Ozons. Bei 10 cm Druck u. 15° bil
der bei 76 cm entstehenden Menge, doch sind die ms
mit Genauigkeit zu bestimmen. Unterhalb 6 cm Druc
Ozon. Verd. man jedoch ozonisierten Sauerstoff bis u
6 cm, so bleibt das Ozon unzers., zers. sich jedoch unte
Möglicherweise bleibt die Ozonbildung dann aus, wen
bei der Entladung gebildeten Ionen zu groß wird. (C
143. 220—22. [23/7.*].)

Leo Grunmach, *Experimentelle Bestimmung der O
flüssigtem Sauerstoff und verflüssigtem Stickstoff.* Die Be
Vf. angegebenen Kapillarwellenmethode (Sitzungsber. K
1901. 914) in gleicher Weise wie die früheren Verss. (S
Wiss. Berlin **1904**. 1198; C. **1904**. II. 875) ausgeführt,
spitzen versehene Stimmgabel verwendet wurde. I. Ve
Der $Kp_{762,32}$. wird mittels Pentanthermometers zu —1
fand Kp_{760}. —182,7°), für $D^{-182,65}$. wird nach früheren
Aus zahlreichen gut übereinstimmenden Bestst. ergib
spannung α = 13,074 dyn/cm $\pm$ 0,066, die spezifisch
23,038 und daraus das Mol.-Gew. des fl. Sauersto
flüssigter Stickstoff. $Kp_{749,1}$. —195,9°; für $D^{-195,9}$.
Werten 0,791 angenommen. In einer Reihe von Verss. w
bestimmt. Diese Werte sowie die für Sauerstoff reihe
Messungen des Vfs. über die Oberflächenspannung von
O-Gehalt an. Das Mol.-Gew. des fl. Stickstoffs berec
Danach verhalten sich Sauerstoff und Stickstoff wie ass
Es scheint, daß alle chemisch einfachen Körper bei
stand Association erfahren, zusammengesetzte Körper
Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 679—86. [14/8.*].)

John Kenneth Harold Inglis u. **Joseph Edward**
flüssigem Stickstoff und flüssigem Sauerstoff und ihrer M
London **89**. 886—92. Juni. Chem. Departm. Univ. Co
II. 487.)

Robert Whytlaw Gray, *Eine mögliche Fehlerquel*
Der höhere Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs
scheinlich. Nicht nur die Unterss. von RAYLEIGH, LEI
vom Vf. bestätigen den niedrigeren Wert, sondern auch

STAS gefundenen Verhältnisse $Ag : NH_4Cl$ und $Ag : NH_4Br$ dieselben Irrtümer annimmt, wie sie von RICHARDS u. WELLS für $Ag : NaCl$ nachgewiesen worden sind, so wird der Wert für Stickstoff 14,011. Auch die möglichen Fehlerquellen für die übrigen benutzten Verhältnisse werden diskutiert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 197. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1173—82. Juli.) POSNER.

W. Spring, *Über ein Hydrat des Schwefels.* Läßt man *schweflige Säure* in W. u. *Schwefelwasserstoff* aufeinander wirken, so bilden sich Polythionsäuren und Schwefel, welch letzterer nach DEBUS (Chem. News **57**. 87) eine neue allotropische Modifikation mit der Fähigkeit, mit W. eine kolloidale Lsg. zu bilden, sein soll (Schwefel δ). Die angebliche *Pentathionsäure* zeigt sich bei intensiver Belichtung nicht als ein homogener Körper, sondern als eine kolloidale Lsg., und der *Schwefel* δ von DEBUS ist nicht eine allotropische Modifikation, sondern ein *Hydrat* $S_8 \cdot H_2O$. Man erhält es, wenn man aus dem bei obiger Rk. gebildeten S die Säure durch monatelanges Dialysieren mit täglich frischem W. entfernt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum trocknet, als eine gelbliche, zum Teil durchscheinende Masse von muscheligem Bruch; es gibt beim Waschen mit CS_2 51,6% Schwefel ab. Der in CS_2 unl. Teil entläßt von ca. 80° an W., beim F. des S eine der Formel $S_8 \cdot H_2O$ entsprechende Menge (S_8 = Molekulargröße des festen S!). Die D. des in Cylinderform gepreßten Hydrats beträgt bei 19°, bezogen auf W. von 4°, 1,9385; das wäre nach $\frac{93,6}{2,07} + \frac{6,4}{1} = 51,6$; $\frac{100}{51,6} = 1,9380$ auf oktaedrischen S hin, wenn der nach Entfernung des W. verbleibende S nicht unl. in CS_2 wäre. Das gepulverte Hydrat verliert bei 7-monatlichem Stehen über H_2SO_4 2,41% H_2O, das gepreßte 1,33%; es hat also eine Dampftension. Ein Teil des Hydrats wird zerstört; gleichzeitig hat seine D. zugenommen. Bleibt der entwässerte Körper mit W. in Berührung, so vermindert sich die D. wieder; es existiert also ein Zustand des S, welcher sich mit W. direkt verbindet, u. welcher das W. im trockenen Mittel wieder abgibt. Der im Exsikkator partiell dehydratisierte S gibt in Pulverform 3,1%, im gepreßten Zustand 5,8% an CS_2 in Lsg. Druck begünstigt also den Übergang der Materie in einen Zustand größerer Dichte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 253—59; Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 452—59. [Juli.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.) BLOCH.

M. Dukelski, *Über Borate.* Vf. hat ein Studium der Gleichgewichte in Systemen $Me_xO_y \cdot B_2O_3 — H_2O$ vorgenommen u. berichtet über K- u. Na-Borate bei 30°. Zur Best. der koexistierenden Phasen diente die „Restmethode" SCHREINEMAKERS'. In 120-stündiger Digestion wurde zumeist Gleichgewicht erzielt. Die Zus. der Lsg., der ursprünglichen Mischung u. der ausgeschiedenen festen Phase mit einem Teil der Lsg. (Rest) wurde in Gewichtsprozenten in ein Diagramm eingetragen und dadurch die Zus. der festen Phase ermittelt (vgl. SCHREINEMAKERS, Z. f. physik. Ch. **11**. 81; C. **93**. I. 507 u. Z. f. physik. Ch. **50**. 171; C. **1905**. I. 198). Die Borsäure wurde nach Zusatz von genügenden Mengen Mannit mit NaOH-Lsg. titriert. Die Salze werden in der Abhandlung in abgekürzter Weise geschrieben. Na_{1-1-4} bedeutet $1Na_2O \cdot 1B_2O_3 \cdot 4H_2O$, K_{1-5-8} das Salz $1K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$.

Kaliumborate bei 30°. Gegenüber den über ein Dutzend beschriebenen Salzen ergab die Unters. des Gleichgewichts bei 30° nur die Existenz der Salze $K_{1-1-2,5}$, K_{1-2-4}, K_{1-5-8} (vgl. Tabellen u. Diagramme des Originals). Von dem Diborat hat Vf. noch zwei Hydrate, K_{1-2-4} und K_{1-2-6}, in guten Kristallen erhalten.

Natriumborate bei 30°. In der Literatur sind ebenfalls ungefähr ein Dutzend Na-Borate beschrieben, während sich beim Studium des vollständigen Gleichgewichts nur die Salze Na_{1-1-4}, Na_{1-1-8}, Na_{1-3-10}, Na_{1-6-10} als feste stabile Phasen bestätigen liefsen (vgl. wieder Figur und Tabelle des Originals). Das Gebiet des Hydroxyds $NaOH \cdot H_2O$ ist hier gröfser als das von $KOH \cdot 2H_2O$. Das Monoborat bildet zwei Hydrate. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 38—48. 9/7. [26/5.] Leiden. Anorg. Lab.) MEUSSER.

H. Siedentopf, *Über kolloidale Alkalimetalle.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. hat gezeigt, dafs sich ultramikrospische, färbende Zerteilungen in wasserfreien NaCl-Kristallen herstellen lassen (Physikalische Ztschr. **6**, 855; C. **1906**. I. 388). Diese Färbung ändert sich gesetzmäfsig mit steigender Temperatur, indem sich das Absorptionsmaximum vom blauen bis zum roten Ende des Spektrums verschiebt. Das verdampfte Metall bildet amikroskopische Teilchen. Die Teilchengröfse wird durch auffallendes und absorbiertes Licht verändert. Bei 500° sind die Präparate optisch leer, emittieren aber bei 550° noch rotes Licht. Bei 580° entfärben sie sich dadurch, dafs das Na herausdestilliert. (Z. f. Elektroch. **12**. 635—36. 1718. [22/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Oettel, *Über merkwürdige Kristallformen.* Der Vortragende demonstriert einige sehr merkwürdige *Bromkalium*kristalle, wie sie in einem gröfseren Betriebe erhalten wurden. Einige stellen schraubenförmige Gebilde dar; über die Bedingungen ihres Entstehens läfst sich nichts aussagen. (Z. f. Elektroch. **12**. 604. 10/8. [22/5.*.] Radebeul. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Guntz, *Über die Darstellung von reinem Barium aus dessen Suboxyd.* Wird Mg mit der äquimolekularen Menge BaO in einem eisernen Tiegel im Porzellanrohr eine Stunde auf 1100° erhitzt, so destilliert etwa die Hälfte des vorhandenen Mg zusammen mit Spuren von Ba ab, während der schwärzliche Rückstand bei der Einw. von W. so viel H entwickelt, als annähernd der Hälfte des im BaO enthaltenen Ba entspricht. Dieses Resultat deutet auf die B. eines bei dieser hohen Temperatur wieder zerfallenden *Suboxyds* von der Zus. Ba_2O hin. Das gleiche schwärzliche Prod. entsteht, wenn man Ba mit BaO in der eben angegebenen Weise erhitzt; es zers. W., absorbiert bei Rotglut N unter B. von Ba_3N_2, H unter B. von BaH_2. Die Rk. von WINKLER und die Einw. von H auf das Reduktionsprod. finden durch folgende Gleichungen ihre Erklärung:

$$2BaO + 2Mg = Ba_2O + MgO + Mg; \quad H_2 + Ba_2O = BaH_2 + BaO.$$

Das gebildete BaH_2 umhüllt das BaO und verhindert so die weitere Einw. des Mg. Bei der Analyse verhält sich das Gemisch von BaH_2 und BaO wie ein Hydrür von der Zus. BaH, dessen B. WINKLER angenommen hatte.

Erhitzt man BaO mit 10% seines Gewichts an Al im Vakuum auf 1200°, so scheidet sich auf dem der Porzellanröhre vorgelagerten, gekühlten Eisenrohr kristallinisches *Barium* mit 98,8% Ba ab, welches durch eine zweite Dest. im Vakuum absolut rein erhalten wird. SrO liefert auf analoge Weise metallisches *Strontium*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 339—40. [13/8.*].) DÜSTERBEHN.

N. Orlow, *Notiz über die Reindarstellung der Ceriumverbindungen.* Die vom Vf. gezeigte Rk. des vierwertigen Ce, eine leicht zersetzliche Verb. von *oxalsaurem Ceriumdioxyd mit oxalsaurem Ammonium* einzugehen, bietet eine bequeme Methode zur Isolierung des Ce von Th, La, Pr, Nd u. den Elementen der Yttriumgruppe. Man löst die unreinen Oxyde in warmer H_2SO_4, verdünnt mit W., gieſst in einen grofsen Überschufs von Ammoniumoxalatlsg. ein und filtriert rasch vom ausfallenden

Das dunkelorangefarbige Filtrat, worin die Doppeloxalate von Thoriumdioxyd und Cerdioxyd enthalten sind, entfärbt sich beim Stehen allmählich, indem ein Nd. von oxalsaurem Ceroxydul entsteht, und nur Thoriumoxalat in Lsg. bleibt. Reduzierende Mittel, wie Natriumsulfitlsg., beschleunigen die B. des Nd., der beim Erhitzen vollkommen reines, weifses, leicht gelbstichiges Ceriumdioxyd gibt. Das Th fällt auf Zusatz von HCl als Oxalat aus der Lsg. Auch andere organische SS. vermögen mit vierwertigem Ce ähnliche Doppelverbb. zu geben. *Salicylsäure* z. B. gibt mit Na und Ce ein Doppelsalz und kann statt Oxalsäure zur Reingewinnung der Ce-Verbb. verwendet werden. Käufliches Dymal (Didymium Salicylicum) gibt mit NaOH Hydroxyde von Ce, La, Nd, Pr; das zuerst gebildete Cerohydroxyd verwandelt sich an der Luft allmählich in ein höheres Oxyd, das sich in der NaOH unter B. eines Doppelsalicylats mit oranger Farbe auflöst. Auf Zusatz von H_2O_2 fällt aus dieser Lsg. rotes Cerperoxyd. — Für die Reindarst. der Ce-Verbb. ist letztere Methode weniger brauchbar als die Oxalatmethode. (Chem.-Ztg. **30**. 733. 28/7. St. Petersburg. Lab. des kais. gynäkolog. Inst.) BLOCH.

G. Urbain, *Kathodische Phosphoreszenzspektren des in Kalk aufgelösten Terbiums und Dysprosiums.* (cf. S. 410.) Das Phosphoreszenzspektrum der in Kalk aufgelösten seltenen Erden ist am intensivsten, wenn der Gehalt an Erde etwa 1% beträgt. Unter Innehaltung dieser günstigsten Bedingungen hat der Vf. Fraktionen, die der Aufarbeitung von seltenen Erden entstammen, untersucht und beschreibt 2 Spektren, die dem *Terbium* und dem *Dysprosium* zukommen. Das Element von LOBRY DE BOISBAUDRAN Z_α (C. r. d. l'Acad. des sciences **103**. 113) ist identisch mit dem Dysprosium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 229—31. [23/7.*].) SACKUR.

Henri Moissan und **Otto Hönigschmid**, *Über die Darstellung des Thoriums.* (Monatshefte f. Chemie **27**. 685—96. Juli. [31/8.] Paris. Lab. f. allgem. Chemie an d. Sorbonne. — C. **1906**. II. 853.) BLOCH.

O. Hahn, *Über den Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums.* Die Abhandlung stellt die Fortsetzung früherer Unterss. des Vfs. über die entsprechenden Gröfsen beim *Thorium* dar (cf. S. 491). Die Methode war die früher benutzte elektrische, mit dem Unterschiede, dafs stets das Präparat zur Ausschaltung der Emanation mit einem dünnen Glimmerblättchen bedeckt war, und die Resultate entsprechen der Erwartung. Zur Verwendung kamen zwei von GIESEL u. DEBIERNE dargestellte Präparate. Für den maximalen Wirkungsbereich der α-Strahlen wurden die folgenden Werte erhalten (in ccm Luft):

Radioaktinium	4,8 ccm
Aktinium B	5,5 „
Aktiniumemanation	5,8 „
Aktinium X	6,55 „

Die Stoffe sind nicht nach ihrer Abstammung, sondern nach der Durchdringungsfähigkeit der α-Strahlen geordnet. Für die Zerfallsprodd. des Thoriums gilt dieselbe Reihenfolge, nur dafs bei diesen der aktive Beschlag 2 verschiedener Sorten von α-Strahlen aussendet, also aus 2 Stoffen, B und C, besteht. Von Interesse ist, dafs das vom Vf. kürzlich entdeckte *Radioaktinium* (S. 96) α-Strahlen aussendet, deren Durchdringungsvermögen sich von dem der anderen Umwandlungsprodd. deutlich unterscheidet, und dafs demnach die Aufnahme der Ionisierungskurve ein wichtiges Mittel für die radioaktive Analyse darstellt. (Physikalische Ztschr.

7. 557—63. 15/8.; Philos. Mag. [6] 12. 244—54. Sept. [Juni.] MACDONALD Physics Building. Mc GILL-Univ. Montreal.) SACKUR.

Jean Danysz fils, *Über das radioaktive Blei aus Pechblende.* Das radioaktive Blei aus Pechblende läfst sich in HCl-Lsg. derart fraktionieren, dafs die löslicheren Teile die gröfsere Aktivität behalten. Die durch häufige Fraktionierung inaktiv gewordenen Kristalle erhalten jedoch allmählich die ursprüngliche Aktivität wieder. Dies steht im Einklang mit der Auffassung, dafs Radium E u. F (Polonium) in den löslichen Teil gehen, während das strahlenlose Radium D, aus dem E und F entstehen, schwerer löslich ist. Die quantitativen Messungen der durchdringenden Strahlen zeigen, dafs die Aktivität des Ra E nach dem Exponentialgesetz abnimmt, u. zwar nach 4,72 Tagen um die Hälfte; das Gesetz, nach welchem die gesamte Aktivität (der α-Strahlen und der durchdringenden Strahlen) sich ändert, setzt sich, wie zu erwarten, aus zwei Exponentialfunktionen zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 232—34. [23/7.*].) SACKUR.

G. Bredig, *Über heterogene Katalyse und ein neues Quecksilberoxyd.* Gemeinsam mit **J. Teletow** wurde die katalytische Zers. von H_2O_2 an platinierten Pt-Blechen studiert. Ein solches System wird als *makro*heterogenes bezeichnet, im Gegensatz zu den kolloidalen Metallsgg., welche *mikro*heterogene Systeme darstellen. Im makroheterogenen System verläuft die Zers. des H_2O_2 genau so, wie es NERNST-BRUNNER für solche heterogene Rkk. vorausgesagt haben, bei denen die Rk. an der Grenzfläche rasch verläuft gegen die Diffusion des reagierenden Stoffes. Dementsprechend wächst auch die Geschwindigkeit der Rk. mit der $^2/_3$ Potenz der Rührgeschwindigkeit. Die Wirksamkeit der katalytischen Pt-Oberfläche nahm unter Umständen ab; manchmal konnte sie durch Erwärmen mit kons. H_2SO_4 wieder hergestellt werden, manchmal jedoch nur durch frische Platinierung. Im mikroheterogenen System gelten nicht ganz dieselben Gesetzmäfsigkeiten, weil die Rührung der Fl. durch die Eigenbewegung der Kolloidteilchen in unberechenbarer Weise verändert wird. Daher ist im mikroheterogenen System der Temperaturkoeffizient gröfser als im makroheterogenen (1,7 gegen 1,3) und ebenso der Einfluſs von Zusätzen (z. B. Rohrzuckerlsg.), die die Viskosität der Lsg. vergröfsern. Dieselben Unterschiede sind auch bei der Deutung der Fermentreaktionen in Betracht zu ziehen (cf. V. HENRI, Z. f. Elektroch. 11. 790. 948; C. 1906. I. 7).

Gemeinsam mit **A. v. Antropow** ist es dem Vf. gelungen, bei der periodischen Kontaktwirkung des Hg auf H_2O_2 (Z. f. physik. Ch. 42. 601; C. 1903. I. 685) ein instabiles Superoxyd des Hg zu isolieren, und zwar in einer Kältemischung unter Zusatz einer Spur $H^{\cdot}$-Ionen. Aus rotem, auf trockenem Wege dargestelltem HgO und 30%ig. H_2O_2-Lsg. erhält man einen tief rotbraunen Körper, der mit W. gewaschen H_2O_2 abspaltet. Bei raschem Trocknen hält er sich eine Zeitlang. Die Analyse erhält man am besten aus der Synthese, indem man feststellt, wie viel O aus einer H_2O_2-Lsg. durch eine gewogene Menge HgO gebunden wird. Auf diese Weise wurde die Formel HgO_2 erhalten. Eine einwandfreie Feststellung des W.-Gehaltes ist noch nicht gelungen, doch scheint die Verb. kein Konstitutionswasser zu besitzen. Bei raschem Erhitzen explodiert das HgO_2 sehr heftig. Die neue Verb. scheint das dem BaO_2 entsprechende Hg-Salz der schwachen Wasserstoffsuperoxydsäure zu sein. Es dürfte sich empfehlen, für diese Körperklasse den Namen „*Peroxydate*“ einzuführen. (Z. f. Elektroch. 12. 581—87. 10/8. [21/5.*] Heidelberg. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

L. Moser, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze.* JANNASCH hat den durch ammoniakalisches H_2O_2 entstehenden Nd. in saurer Wis-

mutlsg. als Bi-Superoxydhydrat angesprochen. RUPP und SCHAUMANN haben gefunden, daſs auf diese Weise nur ein Hydroxyd fällt, HAUSER und VANINO beobachteten, daſs der Nd. nur dreiwertiges Bi enthält. Der Vf. verfolgte die Rk. und fand die Beobachtungen RUPPS u. HAUSERS bestätigt, u. daſs der entstandene Nd. annähernd dem basischen Hydroxyd $BiO \cdot OH$ entspricht. Er ist in geringer Menge durch basisches Bi-Nitrat verunreinigt, wenn die Bi-Salze in saurer Lsg. mit Alkali versetzt werden. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 33—37. 9/7. [19/5.] Wien. Lab. für analyt. Chem. d. K. K. techn. Hochsch.) MEUSSER.

L. Marino, *Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze.* Aus einer Mitteilung RUTTERS (Z. f. Elektroch. **12**. 230; C. **1906**. I. 1324) ergibt sich, daſs es ihm nicht gelungen ist, mit einer Pt-Kathode nach dem Vorgang PICCINIS und des Vfs. festes Vanadosalz darzustellen, er empfiehlt dafür eine Hg-Kathode. Damit gelang die Darst. des Doppelsulfats $VSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Vf. stellt dem gegenüber fest, daſs sich die Reduktion an einer Pt-Kathode bewirken läſst mit einer 5—60%igen Vanadylsulfatlsg. und einer Badspannung von 4—5 Volt. Vermeidung der Erwärmung der Lsg. und eines Säureüberschusses ist eine weitere Bedingung, daſs man nach Zusatz von Alkalisulfat die entsprechenden Doppelsalze erhält. Bei chlorwasserstoffsauren Lsgg. geht die violette Farbe bald in Grün über, während stürmische H_2-Entw. einsetzt. Aber die violetten Lsgg. halten sich, wenn die allmählich sich erschöpfende S. ergänzt wird. RUTTERS Beobachtungen bestätigen die des Vfs. im wesentlichen. RUTTER empfiehlt aber, statt des $CuSO_4$ zur Identifizierung der Vanadosalze Ag_2SO_4 anzuwenden, das noch empfindlicher ist, besonders in Ggw. von etwas $CuSO_4$. Nach dem Vf. reagiert Ag_2SO_4 mit zwei- u. dreiwertigem Vd-Ion und gibt auf die Frage, welche Oxydationsstufe vorliegt, keine Antwort. Mit $CuSO_4$ kann man aber eine quantitative Best. des Vd^{II}-Ions ausführen. Vf. ist daher der Ansicht, daſs die von RUTTER empfohlene Rk. auf Vanadosalze nicht annehmbar ist. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 49—52. 9/7. [27/5.] Florenz. Lab. di chim. Farmac.) MEUSSER.

Ernst Cohen u. **J. W. Van Heteren**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Silber und Gold.* JUL. THOMSON hat aus thermochemischen Unterss. gefolgert, daſs es drei verschiedene allotrope Modifikationen des *Goldes* gibt. Die nach seinem Verf. hergestellten Proben weisen jedoch keine Potentialdifferenz gegeneinander auf, sind daher nicht als allotrop, sondern als identisch aufzufassen. Ähnlich verhält es sich mit dem *Silber*, für das BERTHELOT fünf verschiedene Modifikationen angenommen hatte. Die Allotropien der Elemente sind wichtig für ihre Anordnung im periodischen System. (Z. f. Elektroch. **12**. 589—91. 10/8. [21/5.*] Utrecht. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) SACKUR.

Bernh. Neumann, *Studien zur elektrolytischen Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen.* In der Technik elektrolysiert man die goldhaltigen Cyanidlsgg. gewöhnlich mit Pb-Kathoden und Fe-Anoden. Da die Angaben über die Stromausbeute erheblich differieren, werden Verss. zu ihrer Best. ausgeführt, bei einer Stromdichte von 0,25 und 0,5 Amp./qdm und mit Lsgg., die 0,05% KCN und 3—10 mg Au im Liter enthalten. Während eines Vers. steigt die Ausbeute mit der Zeit, bis sie nach Stunden einen konstanten maximalen Grenzwert von einigen Prozenten erreicht. Die Durchschnittsstromausbeute bei dem Dauerbetriebe der Praxis bleibt jedoch unterhalb 1%. Der Gebrauch von Fe-Anoden hat den Nachteil, daſs sich an ihnen Berliner Blau u. Eisenoxyd bilden kann. Die von mehreren Seiten vorgeschlagenen Bleisuperoxydanoden bewähren sich jedoch nicht, weil sie stets Risse aufweisen.

durch die die Anionen zum Blei gelangen und mit diesem Cyanblei bilden können. Besser eignen sich Elektroden aus Kohle (Achesongraphit), auch als Kathoden. Dann wird die Abtreibung des Bleies überflüssig, und man kann von diesen Kohleelektroden aus das Gold elektrolytisch raffinieren. Hierzu eignen sich saure Chlorgoldlösungen, aus denen die Abscheidung mit guter Stromausbeute gelingt. (Z. f. Elektroch. **12**. 569—78. 10/8. [11/7.] Darmstadt. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

L. Quennessen, *Über die Abnutzung des Platins durch die Schwefelsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 619—21. 5/8. — C. **1906**. II. 220.) DÜSTERBEHN.

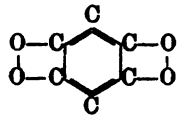
B. E. Curry, *Elektrolytische Korrosion von Bronzen.* Proben von *Kupfer-Zinn*-legierungen wurden als Anoden der elektrolytischen Auflösung in Lsgg. von Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaC_2H_3O_2$, NaCl, $CuSO_4$, alkal. Na-Tartrat und saurem NH_4-Oxalat ausgesetzt. Zur Unters. gelangten die Legierungen 5—95% Cu, in Intervallen von je 5%, die nach dem Schmelzen zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes längere Zeit bei höherer Temperatur angelassen und dann rasch abgekühlt wurden. Die Anoden wurden stark rotiert. Außerdem wurde die rein chemische Korrosion mittels Durchleiten von Luft durch Lsgg. von Na-Persulfat, Na_2CO_3 und NaCl untersucht. Nach Beendigung des Vers. wurde die Legierung abgespült, getrocknet, im H-Strom reduziert u. zurückgewogen. In der Lsg. wurde das Cu elektrolytisch, das Sn aus der Differenz bestimmt; die Lsgg. waren in Bezug auf die gelösten Salze meist 7%ig. In Na_2SO_4-Lsg. werden die Legierungen mit 95—75% Cu beträchtlich angegriffen, u. zwar um so mehr, je mehr Cu sie enthalten. Es geht fast nur Cu in Lsg. Von 70—40% Cu werden die Legierungen kaum angegriffen, die Cu-ärmeren jedoch wieder reichlicher, jedoch vornehmlich unter Auflösung von Sn. Die Kurve, welche den %-Gehalt der Legierung als Abszisse, die Stromausbeute als Ordinate enthält, besteht aus vier deutlichen Ästen, entsprechend der Konstitution der Legierungen, wie sie von SHEPHERD und UPTON festgestellt wurde (The Journ. of Physical Chem. **9**. 441; C. **1905**. II. 538). Die von diesen mit ε, δ und Cu_3Sn bezeichneten Legierungen sind praktisch unangreifbar, sie sind passiv. Ähnliche Ergebnisse wurden in den anderen sauerstoffhaltigen Elektrolyten erhalten. Am widerstandsfähigsten bewährt sich stets die ε-Legierung, die aber wahrscheinlich nicht die Verb. CuSn, sondern eine feste Lsg. darstellt. In der sauren Oxalatlsg. und der Chloridlsg. tritt keine Passivität auf. Während sich reines Cu und Sn in Salzlsgg. anodisch quantitativ nach dem FARADAYschen Gesetz auflösen, ist dies bei den Legierungen nicht der Fall. Die Ursache dieser Differenz beruht auf der B. einer schützenden Haut, die, wie die Analyse ergab, aus Stannioxyd bestand u. je nach den Umständen mehr oder weniger Cu okkludiert enthielt. Die chemische Korrosion durch Oxydationsmittel ist der elektrolytischen analog. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 474—99. Juni. [Mai.] CORNELL-Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Herbert Jackson und **Dudley Northall Laurie**, *Das Verhalten der Dämpfe des Methylalkohols und Acetaldehyds gegen elektrische Entladungen von hoher Frequenz.* (J. Chem. Soc. London **89**. 1190—93. August. — C. **1906**. II. 858.) POSNER.

Walter Noel Hartley, *Das Studium der Absorptionsspektren in Beziehung zur chemischen Struktur farbloser und gefärbter Substanzen.* (Schluß von S. 594.) Eine Substanz, welche ein Spektrum mit Absorptionsband im Ultraviolett zeigt, ist ein

Chromogen u. kann durch geeignete Rkk. in eine farbige Verb. übergeführt werden. Auf Grund dieses Satzes wird die Entw. der Farbe aus farblosen Stoffen, wie z. B. den *Ureiden*, erklärt (vgl. J. Chem. Soc. London **87**. 1791; C. **1906**. I. 456). Auch der Übergang des kürzlich entdeckten *Kohlenstoffsuboxyds* (DIELS u. WOLF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 689; C. **1906**. I. 1005) in ein gefärbtes Prod. wird besprochen. Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs diese rote Verb. nebenstehende Struktur besitzt. (Chem. News **94**. 40—41. 27/7. Vortrag gehalten beim 6. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie in Rom. [27/4.*].)



POSNER.

H. Fournier, *Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die gesättigten primären und sekundären Alkohole.* Zum Zweck der Esterifizierung der gesättigten primären und sekundären Alkohole durch HBr ist ein Erhitzen unter Druck unnötig. Zur Erzielung eines regelmäſsigen HBr-Stromes läſst man Brom in Toluol eintropfen, welches 2% seines Gewichts Klavierdraht enthält. Das HBr-Gas leitet man zunächst durch ein U-Rohr, welches ein Stückchen weiſsen P und etwas W. enthält, und sodann in den Kolben, in welchem sich der zu esterifizierende Alkohol befindet. Der Kolben wird in einem Paraffinbade erhitzt; er trägt einen VIGREUXschen Kugelaufsatz und ist durch diesen mit einem absteigenden Kühler verbunden. Während die erste Hälfte der zur HBr-Gewinnung nötigen Brommenge in das Toluol eintropft, wird die Temperatur des Alkohols einige Grade unter seinem Kp. gehalten, um weiterhin bis zur beginnenden Dest. des Bromids gesteigert zu werden. Nachdem sämtliches Brom eingetragen ist, erhöht man die Temperatur des Toluols, um die HBr auszutreiben, und diejenige des Paraffinbades, um die Dest. des Bromids zu beendigen. Dargestellt wurden auf diese Weise Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Isohexylbromid. Die zur Darst. der Bromide notwendigen Alkohole wurden nach dem Verf. von GRIGNARD aus den Mg-Verbb. der nächstniederen Alkylbromide und Trioxymethylen gewonnen. — *n.-Amylbromid*, Kp. 127—129°. — *Isoamylbromid*, Kp. 117—119°. — *Isohexylbromid*, Kp. 143—145°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 621—25. 5/8. Chem. Lab. d. École normale sup.)

DÜSTERBEHN.

Millicent Taylor, *Die Konstitution des Acetons.* Das sogenannte „*Acetonnatrium*", das bei der Einw. von Natrium auf sehr verd. Aceton entsteht, ist ein Gemisch von NaOH mit einer kleinen Menge von Natriumverbb. des Isopropylalkohols und eines Kondensationsprod. Dies wurde bestätigt durch das Verhalten gegen Säurechloride. Bei der Einw. von Chlorameisensäureester u. p-Nitrobenzoylchlorid auf das „Acetonnatrium" entstanden nur Ester des *Isopropylalkohols*, niemals solche des *Isopropenylalkohols* oder andere Ester. Bei der Einw. von Aceton auf Magnesiummethyljodid bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu 140° entsteht kein Methan. Diese Ergebnisse zeigen, daſs Aceton weder gegen Natrium, noch gegen GRIGNARDs Reagens als *Isopropenylalkohol*, $CH_3 \cdot C(OH)=CH_2$, reagiert, und daſs es kein durch Natrium direkt ersetzbares Wasserstoffatom besitzt. — *Isopropyl-p-nitrobensoat*, $C_{10}H_{11}O_4N$, das zum Vergleich synthetisch aus Kaliumisopropylat und p-Nitrobenzoylchlorid dargestellt wurde, bildete Kristalle aus Ä., die nach zweimaliger Sublimation bei 108° schm. Auch auf anderem Wege konnten Ester des Isopropenylalkohols nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 173. 29/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1258—67. August. Cheltenham. Ladies' Coll.)

POSNER.

A. und L. Lumière und H. Barbier, *Über die Beständigkeit der wässerigen und alkoholischen Lösungen des Essigsäureanhydrids.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 783; C. **1905**. II. 465.) Die Möglichkeit, mittels Essigsäureanhydrids in

Ggw. von W. zu acetylieren, ist bereits von HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2962; C. **90**. II. 876) beobachtet worden. Die Löslichkeit des Essigsäureanhydrids in W. beträgt etwa 12%. Die Hydratation einer 5%ig. wss. Anhydridlsg. stieg bei 15° von 9,2% (zu Beginn) in je 10 Minuten auf 52,5, 74,2, 89,7, 95,7, 100%, bei 0° von 4,6% auf 35,0, 48,4, 60,8, 69,0, 76,2, 80,4, 85,5, 89,6, 93,8, 96,9, 100%, diejenige einer 10%ig. wss. Lsg. bei 15° von 11,5% auf 58,2, 71,0, 78,9, 86,6, 91,7, 93,3, 94,6, 96,4, 97,9, 100%, bei 0° von 9,8% auf 34,6, 51,1, 60,0, 67,0, 73,3, 77,9, 81,5, 85,1, 88,9, 92,8, 94,8, 95,8, 97,4, 98,5, 99,4, 100%. Die Hydratation ist also zu Beginn eine ziemlich rasche; man hat daher bei Acetylierungen die wss. Essigsäureanhydridlsg. sogleich nach ihrer Herst. zu benutzen und einen gewissen Überschuſs von Anhydrid anzuwenden.

Die Esterifizierung des absol. A. durch Essigsäureanhydrid im Sinne der Gleichung

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5OH = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOH$$

ist eine sehr langsame. In einer 10%ig. Lsg. des Anhydrids in absol. A. waren nach 1 Tag 25,3, nach 2 Tagen 51,6, nach 3 Tagen 66,2, nach 5 Tagen 79,5, nach 15 Tagen 88,0, nach 30 Tagen 91,6%, in einer äquimolekularen Lsg. (102 Tle. Anhydrid auf 46 Tle. A.) nach 1 Tag 28,7, nach 2 Tagen 57,4, nach 3 Tagen 67,0, nach 5 Tagen 83,5, nach 15 Tagen 92,2, nach 30 Tagen 95,6% Anhydrid esterifiziert. Essigsäure blieb während dieser Zeit auf den A. ohne Wrkg.

Beim Titrieren der alkoh. Anhydridlsgg. mittels n. Natronlauge beobachteten Vff., daſs der Farbenumschlag eines jeden Indikators früher eintrat, als die Theorie erwarten lieſs. Auf Zusatz wachsender Mengen von W. stieg auch die zur Neutralisation erforderliche Menge NaOH, um bei einem Zusatz von 300 ccm W. zu 10 ccm einer 10%ig. alkoh. Anhydridlsg. annähernd die Theorie (19 ccm anstatt 19,6) zu erreichen. Ein Zusatz von absol. A. anstatt W. erniedrigte dagegen die zum Farbenumschlag erforderliche Menge NaOH noch mehr. Da diese anormalen Erscheinungen auch in ganz frischen Anhydridlsgg. auftraten, können sie nicht auf eine Esterifizierung des A. durch das Essigsäureanhydrid zurückgeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 625—29. 5/8.) DÜSTERBEHN.

M. Bodenstein und **Dietz**, *Fermentative Bildung und Verseifung von Estern.* Die Vff. untersuchten das System: *Amylalkohol* + *Buttersäure* ⇌ *Amylbutyrat*, u. zwar das Gleichgewicht wie die Geschwindigkeiten der beiden inversen Rkk. unter dem katalytischen Einfluſs von *Pankreas*gewebe. Da dieses in Alkohol unlöslich ist, so stellt das Ganze ein heterogenes System dar. Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, so ist der Einfluſs der Diffusion zu vernachlässigen; es gilt also die Gleichung im homogenen System, und zwar im Ferment:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alk.}} - k_2 C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser}}$$

Die Konzentrationen von W. und A. bleiben während des Versuchs konstant, die von S. und Ester im Ferment nach dem Verteilungsgesetz proportional denen in der wss. Lsg. Man erhält also die einfache Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{\text{Säure}} - k_2 C_{\text{Ester}}.$$

In reinem Amylalkohol geht die Esterbildung praktisch vollständig vor sich, bei höherem Wassergehalt stellt sich jedoch ein von beiden Seiten zu erreichender Gleichgewichtszustand ein, der eine gute Massenwirkungskonstante zeigt. Für die Esterbildung ist auch der Theorie entsprechend die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Anfangskonzentration, für die Verseifung jedoch nicht. Doch

gelingt es, die Versa. mit der Theorie in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daſs die Verteilung des Esters zwischen Ferment u. Lsg. nicht nach dem einfachen Verteilungssatz erfolgt, sondern nach der Gleichung: $C_{\text{Ferment}} = \alpha C^{1/n}_{\text{Lösung}}$.

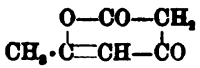
Der Endzustand ist jedoch auffälligerweise nicht identisch mit demselben, der sich im homogenen System infolge der katalytischen Wirksamkeit von SS. einstellt. Möglicherweise liegt das nur an der Analysenmethode, da stets die durch das Ferment getrübte Lsg. analysiert wurde. Andernfalls könnte man nämlich ein perpetuum mobile darstellen, in dem man nach Erreichung des Gleichgewichts das Ferment absitzen läſst, das Gleichgewicht sich unter Arbeitsleistung einstellen läſst, wieder mit dem Ferment schüttelt und so fort. (Z. f. Elektroch. **12**. 605—8. 1906. [22/5.*] Leipzig. Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Dresden.) Sackur.

Foster Sproxton, *Die Ester des Triacetsäurelaktons und der Triacetsäure.* Vf. bezeichnet als „*Triacetsäure*" die zwischen Acetessigsäure und dem Grundkörper der *Dehydracetsäure* liegende S. und untersucht ihre Derivate, wegen des nahen Zusammenhangs mit der Dehydracetsäure:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Acetessigsäure, Diacetsäure).

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ Triacetsäure.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ Tetracetsäure.



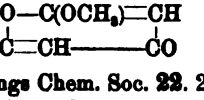
Triacetsäurelakton.

Tetracetsäurelakton, Dehydracetsäure.

Die Ester des Triacetsäurelaktons verhalten sich wie diejenigen der Dehydracetsäure. Sie sind in W. l. u. zeigen saure Rk., die aber auf partielle Hydrolyse zurückzuführen ist. Die von Perkin (J. Chem. Soc. London **51**. 484) aus Dehydracetsäuremethylester und Natriumäthylat erhaltene, gefärbte Verb. hält Vf. nicht wie Perkin für das Na-Salz des Esters, sondern für ein kompliziertes Anhydroprod.

Triacetsäureäthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht am besten aus dem Triacetsäurelakton beim Erhitzen mit trocknem A. im Rohr auf 100—110° und wird durch Zersetzen der Cu-Verb. mit H_2S rein erhalten. Hellgelbes Öl von acetessigesterartigem Geruch; l. in W. mit neutraler Rk., gibt mit $FeCl_3$ tiefe Rotfärbung. Spaltet beim Erhitzen für sich CO_2 und A. ab und hinterläſst ein alkalilösliches Öl. Das Absorptionsspektrum zeigt ein ähnliches Enol-Ketoband wie Acetylaceton. — Cu-Salz, $C_{16}H_{22}O_6Cu$, entsteht aus der beim Erhitzen des Laktons mit A. erhaltenen Lsg. mit alkoh. Cu-Acetat und wenig NH_3. Hellblaue Nädelchen. F. 183—184° unter Zers. Die entsprechende Darst. des Äthylesters der Tetracetsäure aus Dehydracetsäure gelang nicht.

Äthylester des Triacetsäurelaktons entsteht aus dem Silbersalz des Laktons in A. mit trocknem C_2H_5J. Bildet beim Kochen mit W. das Lakton zurück. —



Methylester, $C_7H_8O_5$, von nebenstehender Struktur entsteht analog. Farblose Nadeln aus trocknem Ä. F. 81°. Verhält sich wie der Äthylester. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 202. 18/7; J. Chem. Soc. London **89**. 1186—90. August. London. Univ. Coll. Organ.-Lab.) Posner.

J. Stuhetz, *Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf einige Aminoverbindungen.* Von den untersuchten Verbb.: Glykokoll, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, Tyrosin, Lysin, Histidin und Arginin wird keine der Monoaminosäuren von der Bromlauge in nennenswerter Weise angegriffen und auch von den Hexonbasen entwickelt nur das Arginin etwa $^1/_3$ des N. Die dabei entstehende Verb. konnte

auch unter Anwendung größerer Mengen von Arg.min z
Harnstofflsgg. wurde niemals der berechnete Wert von
nur $^2/_3$ dieses Wertes erreicht. (Monatshefte f. Chemie
Graz. Chem. Inst. der Univ.)

Thomas Purdie u. Robert Evstafieff Rose, *Die A*
Durch Methylierung von FISCHERs *α-Methylarabinosid* en
arabinosid und aus diesem durch Hydrolyse *Trimethyla*
bei der Methylierung ein Gemisch der beiden isomeren T
u. zwar mit Methylalkohol hauptsächlich α-Form, mit Ag
Bezüglich des Drehungsvermögens verhalten sich die an
den entsprechenden Derivaten der Glucose.

Bei der Darst. des α-Methylarabinosids nach FISCHE
28. 1156) wurde aus der Mutterlauge durch Zusatz vo
$C_6H_{15}O_5$, erhalten. Prismen aus Essigester. F. 115—117°;
(c = 8,1575). — *α-Methylarabinosid.* $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +24
ergab bei dreimaliger Methylierung mit 6 Mol. Ag_2O und
α-methylarabinosid, $C_5H_6O(OCH_3)_4$. Farblose Fl. vom Kp_{14}
erstarrt. Große Kristalle aus PAe. F. 43—45°; $[\alpha]_D^{20}$
9,897); in Methylalkohol = +223,08° (*p* = 12,134). Li
bei 70—100° *Trimethylarabinose,* $C_5H_7O_2(OCH_3)_3$. Farblos
sll. in W. und allen organ. Lösungsmitteln außer PAe.:

$[\alpha]_D^{20}$ in	anfangs	schli
Methylalkohol	+98,69°	+1
W.	+122,33°	+1

(Proceedings Chem. Soc. **22.** 201—2. 18/7.; J. Chem. S
August. ST. ANDREWS Univ. ST. SALVATOR & ST. LEON

Thomas Purdie und Charles Robert Young, *Die*
Durch erschöpfende Methylierung von *Acetonrhamnosid*
Ag_2O u. CH_3J entstehen *Dimethylacetonrhamnosid,* bezw.
und durch Hydrolyse dieser Verbb. *Dimethylrhamnose,*
Diese beiden Körper zeigen die gewöhnlichen Eigensc
Zucker. Trimethylrhamnose läßt sich sowohl durch Kond
als auch durch Alkylierung mit Silberoxyd in Trimethy
verwandeln. Im ersteren Fall entsteht hauptsächlich die
letzteren ein Gemisch mit viel β-Form. Die Ggw. de
Rotationsvermögen u. aus der Verseifungsgeschwindigkei

Dimethylacetonrhamnosid, $C_9H_{14}O_3(OCH_3)_2$. Aus 1 Mo
CH_3J u. 2 Mol. Ag_2O durch mehrfache Methylierung. F
lichtbrechende Fl. Kp_{22}. 121—124°; ll. in organ. Lösung
duziert FEHLINGsche Lsg. nicht. D^{20}. 1,0795; $[\alpha]_D^{20}$ = -
alkohol = —31,10° (*p* = 11,0260), in Aceton = —35,3
methylrhamnose entsteht aus vorstehender Verb. beim Erl
auf 100°. Bernsteingelber, glasartig erstarrender Sirup von
ll. in W. u. A.; wl. in Ä. Läßt sich nicht reinigen. — *Pl*
Farblose Prismen aus A. F. 159—160°. Kondensiert man
mit Methylalkohol, so erhält man eine farblose Fl. vom
weise kristallisiert. Der feste Anteil bildet farblose Na

wiederholte Methylierung von Methylrhamnosid mit 3 Mol. Ag_2O und 6 Mol. CH_3J wurde *Trimethylmethylrhamnosid*, $C_6H_8O(OCH_3)_4$, erhalten. Farblose Fl. Kp_{11}. 112°. Schmeckt süfslich bitter; l. in W. u. organ. Lösungsmitteln. D^{20}. 1,0724; $[\alpha]_D^{20} = -62{,}18°$; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = −15,54° (p = 10,6651); in A. = −54,54° (p = 13,6455). Liefert mit 8%ig. wss. HCl bei 100° *Trimethylrhamnose*, $C_6H_9O_5(OCH_3)_3$. Sirupöse Fl.; Kp_{15}. 151—155°; ll. in W., A., Bzl. und Ä.:

$[\alpha]_D^{18}$ in	anfangs	schliefslich	c
W.	+24,15°	+25,44°	4,638
Bzl.	+3,25°	+5,82°	5,238
A..	−4,86°	−9,52°	4,938

Phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}ON_2(OCH_3)_3$. Hellgelbe Prismen aus Ä. F. 126—128° unter Zers.; wl. in W.; sll. in A.; zll. in Ä. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 201. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1194—1204. August. St. Andrews Univ. St. Salvator & St. Leonard Coll.) Posner.

J. Wolff und **A. Fernbach**, *Einfluſs einiger Mineralverbindungen auf die Verflüssigung der Stärke.* In einer früheren Mitteilung zeigten Vff. den Einfluſs des Kalks auf den physikalischen Zustand der Stärke (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1403; C. **1905**. II. 121), in der vorliegenden wird der — im allgemeinen ebenfalls erhöhende — Einfluſs anderer Basen auf die Viskosität der Stärke untersucht. Behandelt man die Stärke hingegen mit Schwefel- oder Phosphorsäure bis zur nahe neutralen Rk. gegen Methylorange, so verliert sie beim Erhitzen unter Druck sehr leicht ihre Viskosität. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 363—65. [20/8.*].) Rona.

A. Fernbach und **J. Wolff**, *Über den Mechanismus des Einflusses der Säuren, der Basen und der Salze in der Verflüssigung der Stärke.* (Vgl. vorst. Ref.) Die gegen Methylorange neutralen Salze haben gar keinen Einfluſs auf den Verlust der Viskosität unter Druck erhitzter Stärke; die alkal. Salze im Gegenteil stören sehr die Verflüssigung, und Spuren freien Alkalis genügen, um diese zu verhindern. Die diastatische Verflüssigung der Stärke ist ähnlichen Einww. unterworfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 380—83. [27/8.*].) Rona.

Oswald Silberrad und **Robert Crosbie Farmer**, *Die Zersetzung der Nitrozellulose.* Über die Prodd., welche bei dem allmählichen Verderben der Nitrozellulose bei der Lagerung entstehen, ist noch wenig Sicheres bekannt. Die Vff. prüfen die Zersetzungsprodukte, die entstanden, als 100 kg gelatinierter Nitrozellulose 23 Wochen lang bei 54—55° in einer feuchten Atmosphäre lagerten. Folgende Zersetzungsprodd. konnten identifiziert werden: *Äthylnitrat*, *Äthylnitrit*, *Äthylalkohol*, HNO_2, HNO_3, NH_3, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Dihydroxybuttersäure*, *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Isozuckersäure* und *Hydroxybrenztraubensäure*. Auch *Kohlehydrate* waren zugegen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 171—72. 29/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1182—86. Juli. Woolwich. Royal Arsenal. Chem. Research Lab.) Posner.

Ralph H. Mc Kee, *Über die Darstellung von Cyanaminen.* Nach der folgenden Methode lassen sich Amine leicht in *Cyanamine* überführen.

Dipropylcyanamin, $(C_3H_7)_2NCN$. B. 20,2 g (1 Mol.) Dipropylamin wird einer Lsg. von 69 g KCN (4,5 Mol.) in 200 ccm W. zugesetzt. Dann wird kubikzentimeter-

von 11 ccm Brom (1,1 Mol.) in niedrig sd. Lg. zugefüg
NaOH gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und nach den
Vakuum destilliert. Kp_{11}. 95°. Da etwas HCN entwi
Abzuge gearbeitet werden. — *Asymmetrischer Methyl*
imidodipropylcarbamat), $(C_3H_7)_2NC(:NH)OCH_3$. B. E
1 Mol. Dipropylcyanamid wird mit einer methylalkoh.
1,5 Stdn. auf 65° erhitzt. Die abgekühlte Lsg. wird
einigem Stehen mit Ä. extrahiert, dann mit starkem A
Isoharnstoff mit Ä. extrahiert. Öl, Kp_{19}. 98°, Kp_{748}. 2(
W. leichter l., als in warmem W., 100 Tle. W. lösen 3,
bei 50°. Ist der erste bekannte Isoharnstoff, der 2 alipl
bunden, enthält. — Analog der Dipropylverb. wurden
amin, $(C_4H_9)_2NCN$, Kp_{25}. 123°. — *Diisoamylcyanamin*, (
Diäthylcyanamin, $(C_2H_5)_2NCN$ (die Ausbeute ist bei den
Gew. besser, wenn anstatt Lg. Essigester als Lösungsm
gearbeitet wird), Kp_{748}. 188—189°. Wurde analog wie di
Methyldiäthylisoharnstoff (*Methyliminodiäthylcarbamat*), (C
geführt. Kp_{748}. 171—172°. Ist mit Wasser-, Bzl.- und
Ist eine starke einsäurige Base und kann mit HCl titri
cyanamin, $(CH_3)_2NCN$, Kp_{104}. 98°, Kp_{740}. 164°, ist in W
ester, es darf deshalb bei der Darst. nur eine gering
werden. — *Methylcyanamin*, CH_3NHCN, und *Äthylcyan*
analog bei 0° dargestellt u. der Essigester unter vermin
als 40° abdestilliert. Bei der Darst. von *Isoamylcyanami*
die Lsg. auf 5—10° erhalten.

Aus Aminen, die C_6H_5 am N enthalten, führte die
zum Ziele, dagegen konnten in guter Ausbeute *Benzyl*
(F. 43°, STRAKOSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 694, gibt
$C_6H_{10}NCN$ (Kp_{11}. 102°), erhalten werden.

Säureamide konnten nicht auf gleiche Weise in A
werden. (Amer. Chem. J. 36. 208—13. Aug. Lake Forrest

Hermann Grossmann und **Bernhard Schück**, *Üb*
Metallrhodanide mit organischen Basen. II. Mitteilun
46. 361; C. 1905. II. 1170.) Die Vff. beschäftigten sich
hauptsächlich mit der Einw. von Äthylendiamin auf Rh
talle. Sie fanden die maximale Additionsfähigkeit unab
Säurerest und fanden ferner, daſs beim zweiwertigen
Salzen, mit je 1 Äthylendiamin (en), 2 und 3 en, existier

Experimenteller Teil. Zunächst beschreiben die
thoden und dann die folgenden Verbb.: *Triäthylendiami*
$3\begin{pmatrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{pmatrix}$, aus einer konz. Ni-Rhodanidlsg., der unt
molekulare Menge en allmählich zugesetzt wurde als viol
F. 253°, die durch SS. zers. u. mit H_2S, nicht aber mit
Diäthylendiamin-Ni-rhodanid existiert nach WERNER in
stellten zur Aufklärung dieses Falles das Salz 1. durch I
und 2. durch Umsetzung des entsprechenden Sulfats ode
Nach 1. erhielten sie blaue und rosaviolette Kristalle. J
Westergörds monoklin: a : b : c = 1,2371 : 1 : 1,8304.
nach {001} (eine der beobachteten Formen) spaltbar, d

III. $Ni(SCN)_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 4H_2O$ IV. Co(SCN

Zn-rhodanid (V.), ll., weiſse Nadeln mit F. 123°. — *Äth*
nid (VI.), farblose Oktaeder, F. 182°. — *Äthylendiamm*

V. $Zn(SCN)_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 4H_2O$ VI. C

weiſse Kristalle, F. 114°. — $Hg(SCN)_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}$, weiſs
F. 120°. — *Äthylendiammonium-Co-rhodanid* (VIII.), hel

VII. $[Hg(SCN_2)]_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}$ VIII. CoC

nach KURNAKOW blaue Tafeln mit F. 254°. — *Äthylendi*
hellblaue, in W. zers. Nadeln. — *Äthylendiammonium*

IX. $CoBr_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}\cdot 2H_2O$ X. $CuBr_4<$

Blättchen, F. 242°, in wenig W. braun l. — *Äthylendi*
weiſse Tafeln, F. 300° unter Zers. des Salzes. — *Äth*
(XII.), weiſse Säulen, die sich bei 190° zers. — *Äthyl*

XI. $CdCl_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}$ XII. CdB

(XIII.), gelbe, prismatische Kristalle, F. 219°. — *Äth*
(XIV.), hellgrüne, tafelförmige Kristalle, nach Steinmetz

XIII. $(UO_2)Cl_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}\cdot 2H_2O$ XIV. $Fe(SO_4)$

1 : 0,4002. — *Äthylendiammonium-Co-sulfat* (XV.), hellrosae
0,6018 : 1 : 0,3126. — *Äthylendiammonium-Mn-sulfat* (XV

XV. $Co(SO_4)_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 4H_2O$ XVI. Mn(S

Kristalle, a : b : c = 0,8620 : 1 : 0,4436. — *Äthylendia*
grüne, trikline Kristalle. — *Äthylendiammonium-Cd-sulfat*

XVII. $Ni(SO_4)_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 6H_2O$ XVIII. Cd(S

Kristalle, a : b : c = 0,8044 : 1 : 0,5161. — *Äthylendia*
monokline Kristalle, a : b : c = 0,8722 : 1 : 0,8856. — *Ät*
(XX.), monokline, farblose Kristalle, a : b : c = 0,794

XIX. $Cu(SO_4)_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 6H_2O$ XX. Zn(S

ammonium-Mg-sulfat (XXI.), weiſse, in W. ll. Nadeln.
sulfat (XXII.), weiſse Blätter. — *Äthylendiammonium*

XXI. $Mg(SO_4)_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 4H_2O$ XXII. $Al_2(S$

gelbes Pulver aus sechsseitigen Kristallen, zers. sich b

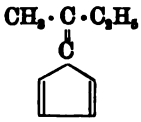
XXIII. $(UO_2)(SO_4)_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}> + 4H_2O$ XXIV. $UO_2(NO_3)_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix}> + 2H_2O$

fluoreszieren, F. 215°; wirkt stark auf die photographische Platte ein, während Chlorit und Sulfat keine Einw. zeigten. Ebenso wie beim Sulfat liefs sich eine geringe Wrkg. auf das Elektroskop feststellen. Becquerelstrahlung ist nicht vorhanden.

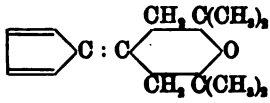
Anhang. Verss. zur Darst. von Doppelsulfaten von Äthylamin mit Sulfaten zweiwertiger Metalle hatten nur Erfolg beim $ZnSO_4$ und führten zu weifsen Kristallen der Verb. $Zn[C_2H_5(NH_2)]_2(SO_4)_2 + 8H_2O$. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 21—32. 9/7. [12/5.*] Berlin N. Wissensch.-chem. Inst.) MEUSSER.

Johannes Thiele, *Über Abkömmlinge des Fulvens.* 4. **Johannes Thiele** und **Hans Balhorn**, *Kondensationsprodukte des Cyklopentadiëns.* Im Gegensatz zu Inden und Fluoren läfst sich Cyklopentadiën auch mit *Ketonen* glatt kondensieren (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **1900**. I. 807), z. B. mit Äthylmethylketon zu Äthylmethylfulven (I.) etc. Mit Aceton entsteht aufser Dimethylfulven eine Verb. $C_{14}H_{20}O$, welche wahrscheinlich so gebildet ist (vgl. THIELE und BÜHNER, S. 954), dafs die Methylgruppen des Dimethylfulvens mit 2 weiteren Mol. Aceton unter Wasserabspaltung reagiert haben (II.). Dimethylfulven polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren wie Cyklopentadiën zu einem farblosen, dimolekularen Körper, der durch Erhitzen leicht wieder in Dimethylfulven zurückgeht. — Cyklopentadiën kondensiert sich mit 3 Mol. mancher *Aldehyde*, z. B. mit Benzaldehyd zu einer Verb. $C_{26}H_{22}O_2$ (nach den Erfahrungen beim Inden, THIELE, BÜHNER, S. 954, III.). Aus Anisaldehyd liefsen sich die Kondensationsprodd. mit 1 u. 2 Mol.,

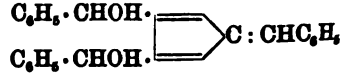
I.



II.



III.

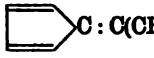


aus Zimtaldehyd Cinnamenylfulven erhalten. Alle Phenyl enthaltenden Fulvene werden von Al-Amalgam reduziert, die Reduktionsprodd. sind, wie auch die mit Br erhältlichen Bromide, sehr veränderlich. Dimethylfulven wird von Al-Amalgam nicht reduziert. — Im Cyklopentadiën dürften die Doppelbindungen ebensowenig festliegen wie die Äthylenbindung im Inden.

Experimenteller Teil. *Methyläthylfulven*, C_9H_{12} (I.); entsteht aus 2,4 g Na in 35 ccm A. beim Zutropfen von 6,6 g Cyklopentadiën u. 7,2 g Methyläthylketon. Orangegelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp_{12}. 62,5°, mit Ätherdämpfen flüchtig, verharzt an der Luft, gibt mit Eg.-H_2SO_4 Färbung und helle Fällung. — *Diäthylfulven*, $C_{10}H_{14}$. Aus 5,6 g Cyklopentadiën und 7,3 g Diäthylketon beim Zufliefsen einer Lsg. von 3 g Na in 40 ccm A. Farbe, Geruch und Rkk. ähnlich wie beim Dimethylderivat. Kp_{12}. 74,5—78,5°. — *Dimethylfulven* (F. des frisch destillierten, reinen 4°). Aus 6,2 g Cyklopentadiën, 5,4 g Aceton u. 70 ccm konz., methylalkoh. Kali neben der *Verb.* $C_{14}H_{20}O$ (II.). Letztere stellt man dar aus 7 g Dimethylfulven u. 7,8 g Aceton beim Vermischen mit einer k. Lsg. von 5 g Na in 100 ccm A. Dunkelorangegelbes Öl, Kp_{15}. 120°, Kp_{11}. 110°, verharzt leicht an der Luft. — *Bisdimethylfulven*, $(C_9H_{10})_2$, farblose, sechsseitige Tafeln oder Nadeln (aus Methylalkohol oder verd. Sprit), F. 83°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, schwerer l. in Eg., geht beim Erhitzen über den F., auch teilweise beim Erhitzen in Lsg., in Dimethylfulven

nimmt 4 Atome Br auf; ist gegen Luftsauerstoff bestä
fulven, C_9H_9ON (IV.); aus 8,9 g Isonitrosoaceton und 7
wenig A., beim Zugeben einer Lsg. von 80 g Na in 1(
zende, kiefernadelnähnlich riechende Nadeln oder Pris
h. W., das bei längerem Kochen verändert, ll. in den m
l. in warmer, verd. H_2SO_4; reduziert ammoniakalische
Lsg. in der Wärme. — Die Kondensationsprodd. von
aceton und Mesityloxyd sind orange bis rot gefärbt, ab

Cinnamenylfulven, $C_{14}H_{12}$, aus 4,9 g Cyklopentadiē
20 ccm Methylalkohol und 0,25 ccm methylalkoh. Kali
(aus Methylalkohol), F. 102°; sll. mit roter Farbe in Ä.,
meisten anderen Lösungsmitteln, weniger l. in PAe., l. i
Farbe u. blauer Fluoreszenz; nimmt Br auf; Al-Amalga
verharzenden Öl. — *p-Methoxyphenylfulven*, $C_{15}H_{12}O$; a
6,8 g Anisaldehyd beim Eintragen unter gelinder Kühl
Kali von 4,8%. Rote, kurze Spieße (aus Lg.), F. 70°;
stand sehr oxydierbar, l. in konz. H_2SO_4 mit orange
Amalgam reduziert zu *Anisylcyklopentadiēn*, $C_{15}H_{14}O$;
rohen Kondensationsprod. von Anisaldehyd mit Cyklope
und feuchtem Ä. Farblose Kriställchen, F. 53° (aus
werden an der Luft gelb und schmierig; ll. in Aceton
in A. und Methylalkohol oder PAe., l. in konz. H_2SO
nimmt Br leicht auf. — *Oxyanisylmethoxyphenylfulven*

IV.  V.

Cyklopentadiēn u. 13,6 g Anisaldehyd beim Eintragen
methylalkoh. Kali von 3%. Rote, schräg abgeschnitt
alkohol), F. 129°; sehr oxydierbar, in konz. H_2SO_4 mit t
werdender Farbe l. — *Dioxydibenzylphenylfulven*, C_{26}
W. Albrecht aus 28,6 g Benzaldehyd, 5,6 g Cyklopen
Versetzen mit einigen ccm Na-Äthylatlsg. und (nach
alkoh. Kali. Rote, luftbeständige Nadeln (aus Xylol),
H_2SO_4 mit violetter Farbe; absorbiert Br.

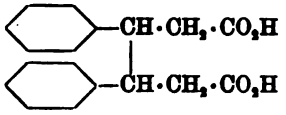
Dibromdiphenylfulven, $C_{18}H_{14}Br_2$; aus Diphenylfulve
Br-Wasser. Gelbliche Täfelchen (aus Ä.), F. 102—102,
Luft unter Dunkelfärbung; sll. in den meisten Lösungsm
Al-Amalgam entsteht zuerst Diphenylfulven, welches d
mit Br *Tetrabromdiphenylfulven*, $C_{18}H_{14}Br_4$; dargestellt
in Ä., und überschüssigen Br-Wasser. Gelbliche Tafeln
beim Kochen mit Anilin, A., Eg. rot, in Bzl.-Lsg. tiefgr
Kali gelbes Öl, mit 2 u. 4 Mol. braune Schmieren, eben
fällt viel AgBr; in Eg.-Lsg. werden durch Kaliumacetat 2
Hydroxyle versetzt zur *Verb.* $C_{22}H_{10}O_4Br_2 = C_{18}H_{14}Br_2(C$
(aus Sprit), F. 166—167°, ll. in den meisten Lösungsmi
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **1900**. I. 807) als *pol*
Verb. aus Cyklopentadiēn und Formaldehyd ist O-h
1—15. 9/7.)

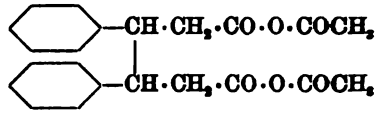
Franz Henle, *Reduktion von α,β-ungesättigten C*

chem. Ges. **29**. 380; C. **96**. I. 702) war zu erwarten, daſs auch bei α,β-ungesättigten Estern die Doppelbindung C:C— durch Al-Amalgam und feuchten Ä. reduziert wird. Entgegen WISLICENUS (J. f. pr. Chem. [2] **54**. 59. 65; C. **96**. II. 772) geht denn auch Zimtsäuremethylester in äth. Lsg. mit Al-Amalgam bei 3- bis 4-tägigem Stehen zu 55—65% in Hydrozimtsäuremethylester:

$$RO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \longrightarrow RO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5,$$

über, desgleichen wird *Benzalmalonester* zu Benzylmalonester, *Cinnamylidenmalonester* zu einem noch nicht faſsbaren Produkt reduziert. Ob auch Körper ohne die unterstützende reaktive Wirkung des Phenyls von Al-Amalgam reduziert werden, z. B. Akrylsäureester, ist noch zu untersuchen. — Als Nebenprodd. bei der Hydrierung des Zimtsäuremethylesters entstehen der pinakonartig konstituierte β,γ-Diphenyladipinsäuremethylester (I.) und dessen Isomeres, vermutlich Stereoisomeres. Die β,γ-Diphenyladipinsäure liefert beim Kochen mit nicht frisch destilliertem Acetylchlorid nicht das innere Anhydrid, sondern das gemischte Diphenyladipinacetanhydrid (II.), wohl das erste gemischte Anhydrid einer zweibasischen, organischen

I. 

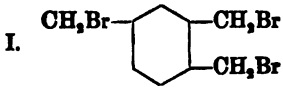
II. 

mit einer einbasischen S. Nach der Darst. dieses kristallisierten Körpers ist die Existenz des Arachinsäureacetanhydrids (TASSINARI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2031) und des Arachinsäurevalerylanhydrids, sowie der Arachinsäureanhydride (entgegen BEILSTEIN, Ergänzungsband **1**. 166) als chemische Individuen wohl keineswegs in Frage gestellt. — Beachtenswert ist die äuſsere Ähnlichkeit der β,γ-Diphenyladipinsäuren mit einigen der nur um 2H ärmeren Truxillsäuren.

Experimenteller Teil. *Dihydrozimtsäuredimethylester*, $C_{10}H_{12}O_2$; wasserhell, Kp. 225—227° (230—232° korr.). — *β,γ-Diphenyladipinsäure, Bismonohydrozimtsäure*, $(C_9H_9O_2)_2$ (I.); farblose, glasglänzende Prismen (aus 10 Tln. absol. oder auch 75%ig. A.) mit 1 Mol. Kristallalkohol; der A. entweicht beim Erhitzen auf 105°; die alkoholfreie S. sieht verwittert aus; F. 270°, l. in Soda, unl. in W., ll. in h. A. u. Eg., unl. in anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, gibt bei der Kalischmelze Benzoesäure u. Essigsäure, gibt mit nicht destilliertem, käuflichem Acetylchlorid β,γ-Diphenyladipinsäureacetanhydrid, mit destilliertem Acetylchlorid eine in Chlf. swl., in k. Soda unl., in Aceton und A. l., weiſse Verb. vom F. ca. 240°. — K-Salz; weiſs. — *Dimethylester*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2$; entsteht auch aus der S. beim Kochen mit 10 Tln. Methylalkohol u. etwas konz. H_2SO_4; Kristalle (aus Essigester), F. 175°, wl. in h. Ä., Gasolin und A., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Hitze. — *β,γ-Diphenyladipinsäureacetanhydrid*, $C_{22}H_{22}O_6$ (II.); schweres, weiſses, geruchloses Kristallpulver (aus wenig Chlf. + 3 Vol. Gasolin), F. 100—105°, erstarrt dann und schm. bei 235—240° wieder unter Gelbfärbung; unl. in k. Soda, wl. in Gasolin und Ä., l. in A., Essigester und Bzl., ll. in k. Chlf.; verliert beim Aufbewahren, namentlich im Vakuum, Essigsäureanhydrid; gibt beim Kochen mit W. β,γ-Diphenyladipinsäure u. Essigsäure. — *Isomere Bismonohydrozimtsäure*, $C_9H_9O_2$; farblose Kristalle (aus W.; aus A. mit Kristallalkohol), F. 169—170°, ll. in k. A. und Ä., kaum l. in Bzl., die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer. Gibt beim Kochen mit Methylalkohol und wenig konz. H_2SO_4 den *Dimethylester*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2$; Kristalle (aus h. Lg. + Gasolin), F. 73°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln auſser Gasolin. (LIEBIGS Ann. **348**. 16—30. 9/7. 1906. [1/3. 1904.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BLOCH.

3 Mol. Brom mit 1 Mol. Pseudocumol im direkten Son
bromderivat, F. 154°, das sich nach seinem Verhalten
Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 627. 1154; C. **98**. I.
ω_3-Tribrompseudocumol erwies. Bei Einw. von 3 Mol.
cumol im direkten Sonnenlicht (Monat Juni), ohne Erw
titativ das *Tribrompseudocumol*, $C_6(CH_3)_3Br_3$-1,2,4,3,5,6,
der von FITTIG u. LACCHINGER (LIEBIGs Ann. **151**. 264)
während SCHRAMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 216) un
ein nicht erstarrendes Öl gewonnen hatte.

Experimenteller Teil. *ω_3-Tribrompseudocumol.* man tropfenweise 78 ccm Brom im direkten Sonnenlich Ölbade auf 160°. Nadeln (aus Lg.), $C_9H_9Br_3$ (Formel I A. u. Lg., zl. in Ä.; entwickelt, besonders in der Wärm häute stark angreifen. In den Mutterlaugen fanden identisch mit dem ω_3-Tribrompseudocumol von SCHRAM pseudocumol gibt beim 4-stünd. Erhitzen von 5 g desse Anilin am Rückflufskühler entsprechend der Gleichung:

I.  + $4NH_2C_6H_5$ = $C_6H_5NCH_2$·

das Bromhydrat des *Phenylaminomethyl-N-phenyldihydrois* stallmasse, F. 132°, wl. in W. und organischen Solven Kochen des Salzes (1 g) mit 25 ccm Na_2CO_3 frei gema aus Lg. umkristallisiert, bei 128°. (Gaz. chim. ital. Strafsburg. Chem. Univ.-Inst.)

R. Ciusa, *Über Additionsverbindungen der Trinitr aromatischen Substanzen, die die Seitenkette —CH: N—* gaben, dafs auch die aromatischen Verbb., die eine Sei halten, leicht *Trinitrobenzolderivate* geben. Ebenso entste Lagg. äquimolekularer Mengen eines *Hydrazons* mit ei eine dunkelrote Färbung, wobei sich das entsprechende stallinisch abscheidet. Auch *Aldazine*, aromatische *Benzyliden-p-aminoazobenzol* und das *Hydrazon* der *L* Pikrat. Vielleicht hängt diese Fähigkeit, Additionsprodd. zu geben, mit der Analogie zusammen, die zwischen der der Propenylgruppe —CH: CH— besteht. (Vgl. BRUNI u dei Lincei Roma [5] **13**. II. 184; C. **1904**. II. 954.)

Experimenteller Teil. *Trinitrobenzolderivat des* $N_2HC_6H_5C_6H_3(NO_2)_2$. B. bei ganz kurzem Kochen eines Mengen der beiden Komponenten in möglichst wenig F. 134°. — *Trinitrotoluolderivat des Benzalhydrazons*, C_6 $(NO_2)_2$. B. aus einer sd. Lsg. von 1 g Hydrazon in mög alkoh. Lsg. von 1,2 g Trinitrotoluol. Dunkelrote Nad *Benzalhydrazons*, $C_6H_5CH: N_2HC_6H_5C_6H_3O_7N_3$. Violett Licht sich allmählich zers. — *Pikrat des m-Nitrobenz* $N_2HC_6H_5C_6H_3O_7N_3$. B. aus 1 Mol. Hydrazon durch $1^1/_2$ rote Nädelchen, F. 118°. — *Benzalazintrinitrotoluol*, C_6 $(CH_3)(NO_2)_2$. B. bei ganz kurzem Kochen äquimolekularer

färben Seide, Wolle und tannierte Baumwolle gelb, w
in Anilin und p-Aminoharnstoff gespalten:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN + H_2O + 2H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot$$

und durch Hydroxylamin in ein Gemisch der p-Ami
spondierenden Harnstoffs verwandelt. Die Cyanaminover
durch Einw. von Brom- oder Chlorcyan auf die p-Ami
in Ggw. von Alkalidicarbonat darstellen:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + CNBr = HBr + C_6H_5 \cdot$$

Benzolazo-p-phenylcyanamin, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$
farbene Nadeln, F. 163°, zl. in A., etwas l. in Bzl., wen
l. in Alkalien mit gelber Farbe. *Harnstoff*, $C_6H_5 \cdot N : N$
grünlich schillernde Nadeln aus A., F. 231°, unl. in W.,
leichter in A. *Benzoylderivat*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(COC_6$
Prismen, F. 161°, l. in A., wl. in Ä. und Bzl. — *Benzol*
$N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CN$, F. 159°, gleicht in Aussehen
hergehenden Verb.; *Harnstoff*, F. 207°; *Benzoylderivat*,
tolylcyanamin, hellgelbe Nadeln, F. beim langsamen Erhit
Erhitzen gegen 105°; *Harnstoff*, F. 152°; *Benzoylderiv*
α-naphtylcyanamin, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CN$, rotviole
amorphes, stark hygroskopisches Pulver, F. 176—180°
Pyridin, F. 253°. — *Benzolazo-o-äthoxyphenylcyanamin*,
$NH \cdot CN$, orangegelbe Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 121°;
F. 206°.

In den Fällen, wo die p-Stellung in den aromat
besetzt ist, entsteht bei der Kuppelung mit Diazobe
beständiger Körper, welcher sich sofort unter Entw. von
erhärtenden M. zers. Die Rk. verläuft hier in der Wei
azocyanaminoverb. gebildet wird, welche sofort in Pheno

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2O = C_6H_5OH +$$

Das Phenol zers. alsdann eine neue Menge der Di
von p-Oxyazobenzol:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + C_6H$$
$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH + CN \cdot NH \cdot C_6$$

Das Cyanamin geht seinerseits zum Teil unter
korrespondierenden Harnstoff über. — Das β-Naphtylcy
stellung ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 340—44

Gilbert Thomas Morgan u. **Frances Mary Gore**
derivate der gemischt aliphatisch-aromatischen ω-Ben
Die Vff. untersuchen in Fortsetzung ihrer bisherigen A
don **89**. 4; C. **1906**. I. 937) die Einw. von salpetriger
aminobenzylamine, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Es
o- und m-Verbb. *Diazoimide* entstehen, nicht aber aus d
Diazoimide verdanken ihre B. der Ggw. von Wasserstoff
$-NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, denn die Rk. findet nicht statt, wenn
Methyl ersetzt ist.

Die drei als Ausgangsmaterial dienenden Nitrobe

MANNschen Methode in die Benzolsulfonylverbb. übergeführt. — *Benzolsulfonyl-o-nitrobenzylamin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Bernsteingelbe, prismatische Kristalle aus Bzl., F. 92°. — *Benzolsulfonyl-m-nitrobenzylamin*. Farblose Nadeln oder hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 123—124°. — *Benzolsulfonyl-p-nitrobenzylamin*. Hellorangegelbe Blättchen aus Bzl., F. 118°. Diese Verbb. wurden mit Eisenfeile und verd. Eg. reduziert. — *ω-Benzolsulfonyl-o-aminobenzylamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Farblose, längliche Platten aus A., F. 108—110°. Platten mit 1 Mol. C_6H_6 aus Bzl., F. 95°. — *ω-Benzolsulfonyl-m-aminobenzylamin*. Lösungsmittelhaltige, gelbe Tafeln aus Bzl. oder sehr verd. A., F. 76—78°. F. nach Vertreibung des Lösungsmittels unscharf 80—85°. — *ω-Benzolsulfonyl-p-aminobenzylamin*. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 131—133°.

Diazotiert man 1 g ω-Benzolsulfonyl-o-aminobenzylamin mit 9 ccm konz. HCl und 2 ccm 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. unter Kühlung und Zusatz von 3 g Eis u. versetzt die klare Diazoniumlsg. mit überschüssiger Natriumacetatlsg., so fällt *Benzolsulfonyl-o-benzylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ (I.). Kleine, farblose Blättchen. Zers. sich heftig

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-\\N=N\end{matrix}>N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5\\N=N \cdot C_{10}H_6OH\end{matrix}$

bei 130°. Liefert in der Kälte mit HCl und Eg. das Diazoniumsalz zurück. Die Lsg. gibt mit alkal. β-Naphtollsg. einen roten Nd. von *Benzolsulfonyl-ω-aminotoluol-2-azo-β-naphtol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$ (II.). Scharlachrotes, kristallinisches Pulver aus Bzl., F. 161—163°. — *Benzolsulfonyl-m-benzylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$. Entsteht analog, fällt aber nur auf Zusatz von Natriumbicarbonat als hellgelber, amorpher Nd. Wird von k. konz. S. unter Stickstoffentw. und B. eines harzigen Prod. zers. und verhält sich überhaupt verschieden von dem o-Diazoimid. Es ist vielleicht bimolekular. Das Filtrat vom Diazoimid liefert mit alkal. β-Naphtol *Benzolsulfonyl-ω-aminotoluol-3-azo-β-naphtol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$. Rote Nadeln aus Bzl., F. 170—172°. — ω-Benzolsulfonyl-p-aminobenzylamin liefert nach der Diazotierung kein Diazoimid, wohl aber mit β-Naphtol *Benzolsulfonyl-ω-aminotoluol-4-azo-β-naphtol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$. Orangerote bis dunkelrote Nadeln oder Prismen aus Eg., Bzl. oder A., F. 188°.

Benzolsulfonylmethyl-o-nitrobenzylamin, $C_{14}H_{14}O_4N_2S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Aus Benzolsulfonyl-o-nitrobenzylamin beim Erhitzen mit A., KOH und CH_3J. Farblose Nadeln aus Bzl. oder A., F. 140—141°. — *Benzolsulfonylmethyl-m-nitrobenzylamin*. Farblose Platten aus verd. A., F. 128°. Beide Nitroverbb. werden mit Eisenfeile und verd. Eg. reduziert. — *ω-Benzolsulfonyl-ω-methyl-o-aminobenzylamin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Farblose Blättchen oder Platten aus verd. A., F. 108—110°, sll. in A., wl. in W. — *ω-Benzolsulfonyl-ω-methyl-m-aminobenzylamin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$. Blättchen aus A., F. 128—129°. Beide Verbb. liefern nach der Diazotierung keine Diazoimide, wohl aber Azo-β-naphtole. — *Benzolsulfonylmethyl-ω-aminotoluol-2-azo-β-naphtol*, $C_{24}H_{21}O_3N_3S$. Scharlachrote Blätter aus Bzl., F. 188—189°. — *Benzolsulfonylmethyl-ω-aminotoluol-3-azo-β-naphtol*. Rotbraune Platten aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6, das bei 100° entweicht. F. benzolfrei 150—160°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 174. 29/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1158—67. Juli. London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

Heinrich Goldschmidt und **Einar Sunde**, *Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. (Zweite Mitteilung.)* Die früher (Z. f. physik. Ch. **48**. 435; C. **1904**. II. 431) gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden an einer Reihe von weiteren Nitrokörpern geprüft und die Geschwindigkeitskonstanten *k* für die Reduktion derselben bestimmt. Die Verss. werden in gleicher Weise vorgenommen wie die früheren. — A. *m-Nitrophenol k* für 1-n. HCl 1,42; *o-Nitrophenol k* 1,26

k-Wert. *m-Nitrobensaldehyd.* Die Löslichkeit in W. stimmt, durch Zusätze wird dieselbe wenig beeinflufst zeigen die bereits früher gefundenen Gesetzmäfsigkeiten der Konzentration des Nitrokörpers und des Zinnch und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der

o-Nitrobenzolsulfosäure. Als Mittel aus einigen V *p-Nitrobenzolsulfosäure. k* 7,74. Diese beiden SS. fo nicht, bei gröfseren Säurekonzentrationen wächst c nicht proportional der Säurekonzentration, sondern stä zeigt die p-Verb. den gröfsten, die o-Verb. den kleins 3 SS. wird durch Messung der Geschwindigkeit, mit de verglichen und annähernd gleich gefunden. — *o-Nitro* zwei Mol. Zinnhalogenür, statt wie die anderen Nit in *Anthranil* über. Dieses Verhalten ergibt einen Be Reduktionschema, wonach die Reduktion in 3 S $R \cdot NO_2$ entsteht mit endlicher Geschwindigkeit (derjen wird) der Nitrosokörper R·NO, der mit unendlicher G umgewandelt wird. Während sonst diese Verb. zu R geht im Falle von *o-Nitrobensaldehyd* die Hydroxylamin keit, die die der weiteren Reduktion übersteigt, in il über. — Die Löslichkeit bei 25° in W. wird zu 0,0 wirkt auf die Löslichkeit etwas erhöhend. *k* wird aus bestimmt. Auch hier versagt die Regel der Proport reichende Erklärung dieser Abweichungen wird ebens sulfosäuren nicht gegeben.

B. Der Einfluſs von Salzzusätzen auf die l Zinnhalogenüren wird an den Beispielen von *m-Nit bensaldehyd* studiert. Die Geschwindigkeit ist dieselb oder 0,5-n. an NaCl ist. *o-Nitranilin* zeigt Abweic weil es als salzsaures Salz in der Lsg. enthalten ist. A dafs NaCl mit $SnCl_2$ zu $SnCl_3Na$ zusammentritt, und Reduktion reagierende Stoff ist.

C. Die Reduktionsgeschwindigkeit von Nit aminverbb. Durch Reduktion der Lsgg. der Salze de und der *1,2,4-Nitrotoluolsulfosäure* mit Zinkstaub und E Salze der entsprechenden *Hydroxylaminsulfosäuren* erh Oxydation mit J-KJ-Lsg. in die Salze der betreffende werden. Die Reduktion dieser Nitrosokörper zu den gemessen und gezeigt, dafs der Übergang R·NO —› gröfser Geschwindigkeit vor sich geht. Dagegen erfolgt spielen gezeigt wird, die weitere Reduktion RNHOH gröfsen, aber doch meſsbaren Geschwindigkeit. Die R oxylaminokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter (geschwindigkeit ist aber nicht immer proportional der läfst sich auch hier zum Teil durch Metallchloride ers hier das Ion $SnCl_3'$ das Wirksame zu sein. $SnBr_2$ + rasch als $SnCl_2$ + HCl.

Durch diese Verss. ist der vollständige Beweis erbr saurer Lsg. nach dem erwähnten HABERschen Redul (Z. f. physik. Ch. 56. 1—42. 17/7. Christiania. Univ.-La

mische Modifikation, die zweite wird durch Autoracem
leicht erfolgt, wenn ein asymmetrisches C-Atom beweglic
dieser 3 Möglichkeiten sind die früher (l. c.) beschriebe
fachen Bindung in der CN-Gruppe ungeeignet. Vf. wi
best bekannte Paar stereoisomerer Ketone: *Benzal-*
Werden gleiche Mengen beider Ketone in gut gekühlte
C_2H_5MgBr versetzt, und die entstandenen Mg-Derivate,
werden können, in äth., mit Kältemischung gekühlt
Gleichung:

$$C_6H_5CH(C_2H_5)C(C_6H_5):C(C_6H_5)OMgBr +$$
$$C_6H_5CH(C_2H_5)C(C_6H_5):C(C_6H_5)OCOR +$$

in Acylderivate übergeführt, so wird aus beiden Keto
das gleiche Acylderivat erhalten. Dies spricht dafür, da
bildet wird, da es unwahrscheinlich ist, daſs bei den
gungen während der Einw. von Säurechlorid eine Um
Hydrolyse geht sowohl das Mg-, als auch die Acylderiva
über, von dem früher (l. c.) zwei racemische Modifika
sind. Wird das Mg-Derivat in üblicher Weise mit E
80% des Prod. aus der niedrig, 20% aus der hochschme
rend das Acetyl- und Benzoylderivat bei der Hydrolys
Basen nur oder hauptsächlich die hochschmelzende Mod
bare Widerspruch dieser Resultate erklärt sich daraus,
niedrig schmelzende Modifikation so leicht in die hochs
beim Kochen der Acylderivate mit SS. oder Basen nur di
kann. Vf. zieht aus den Resultaten dieser Verss. den
des Mg-Derivates als einziges Prod. das niedrig schmel
und daſs die verhältnismäſsig kleine Menge des hochs
Entstehung einer darauffolgenden Racemisierung verdan
tigkeit dieser Annahme spricht auch der Umstand, da
schmelzendem Keton, bei den für die Racemisierung
dingungen, weniger als 0,5% betrug.

Bei der Unters. von Oxymethylenverbb. kam CLAISE
25. 1761) zu der Schluſsfolgerung, daſs die Ggw. von Phe
Stellungen die B. von Enolmodifikationen begünstigt. Er
acetaldehyd, zur Erklärung von dessen anormalem Verha
CHOH. Auf gleichen Gründen erteilt BILTZ (Ber. Dtsc
99. I. 838) der vorher als Diphenylacetophenon anges
$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)OH$. Dies veranlaſste den Vf. zu dem V
zu isolieren, die nach seiner Meinung primär entstehen, w
Verbb. erhaltenen Mg-Derivate mit W. zers. werden. Nu
gelang es, die Enolform rein in kristallinischer Form zu
lagerung in das isomere *Triphenylpropiophenon:*

$$(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C(C_6H_5)OH \longrightarrow (C_6H_5)_2CHC$$

zu verfolgen. In anderen Fällen, wo die Enolform nic
erhalten werden konnte, gelang es, die Anwesenheit de
zuweisen. Diese ungesättigten AA. sind besonders durc
dens charakterisiert, sich mit freiem O_2 zu *Peroxyden* zu
von Äthylenverbb. ist schon wiederholt beobachtet word
nicht gelungen, Peroxyde zu erhalten, deren Struktur
Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen P

Verbb., die so bestimmt sind, daſs sie direkt analysiert u. die Mol.-Gew. bestimmt werden konnten. Ihre Struktur entspricht der allgemeinen Formel I. In Lsg. oder bei hohen Temperaturen zers. sie sich entsprechend der Gleichung:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} O-O \\ | \quad\;\; | \\ R_2C-C(OH)R \end{array} = R_2CO + RCO_2H.$$

Experimentelles. Die beiden isomeren *Benzaldesoxybenzoine* wurden nach der von STOBBE u. NIEDENZU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3900; C. **1902**. I. 199) angegebenen Methode dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Kondensation bei 100° auszuführen. Es wird dann kein HCl-Additionsprod. gebildet, überschüssiger Benzaldehyd braucht nicht durch Disulfit entfernt zu werden, und das Prod. kann durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt werden. Bei 230—260° (14 mm) geht das Gemisch deri someren Ketone über. Die Zus. desselben hängt von der Dauer des Erhitzens während der Kondensation ab. Bei 2-stdg. Erhitzen bestanden 56%, bei 5-stdg. Erhitzen 86% des Ketongemisches aus hochschmelzendem Keton. Wenn das aus 100 g Desoxybenzoin bei 2-stdg. Erhitzen erhaltene Prod. nicht durch Dest., sondern durch Kristallisation gereinigt wurde, so wurden 72 g niedrig schmelzendes Keton erhalten. — *Triphenylpentenylbenzoat*, $C_2H_5CH(C_6H_5)C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot OCOC_6H_5$. B. durch Einw. der berechneten Menge C_6H_5COCl auf eine durch eine Kältemischung gekühlte, äth. Lsg. des aus C_2H_5MgBr und Benzal- oder Isobenzaldesoxybenzoin entstehenden Mg-Derivats. Lange Nadeln (aus absol. A.), F. 143°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in A., Lg. Scheint die stabile Form darzustellen, da bei 40-stdg. Erhitzen auf 150° keine Veränderung eintritt. Nach 5-stdg. Stehen mit der berechneten Menge KOH im Eisschrank ist es vollkommen verseift. Dabei wird nur die hochschmelzende Modifikation des Diphenylvalerophenons gebildet. Beim Verseifen durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° entsteht gleichfalls nur hochschmelzendes Diphenylvalerophenon. Beim Kochen mit alkoh. HCl dagegen wurden 10%, bei der Einw. k., alkoh. HCl 14% niedrig schmelzendes Keton erhalten. Die Vermutung, daſs das niedrig schmelzende Diphenylvalerophenon das primäre Prod. der Hydrolyse ist, wurde durch Verss. mit niedrig schmelzendem Keton bestätigt. Bei Ggw. von KOH geht dieses sehr schnell und vollständig, auch in einer Kältemischung, in das hochschmelzende Isomere über. Die gleiche Umwandlung geht langsamer, aber ebenso vollständig, bei Ggw. von HCl vor sich. — *Triphenylpentenylacetat*, $C_{25}H_{24}O_2$, feine Nadeln (aus A.), F. 120°, ll. in Aceton, Chlf., sd. A. Verhält sich bei der Verseifung vollkommen wie das Benzoat. — Verss. das bei Einw. von C_2H_5MgBr auf Benzaldesoxybenzoin als Mg-Derivat entstehende Triphenylpentenol zu isolieren, verliefen negativ. Daſs es in Lsg. vorhanden ist, folgt daraus, daſs es gelang, *Triphenylpentenolperoxyd*, $C_2H_5CH(C_6H_5)\underset{\substack{|\\ O}}{C}(C_6H_5)\cdot\underset{\substack{|\\ O}}{C}(OH)C_6H_5$, in zwei stereoisomeren Modifikationen zu erhalten. Zur Darstellung desselben wird das Magnesiumderivat aus C_2H_5MgBr und Benzaldesoxybenzoin auf Eisstückchen gegossen, die mit alkoholfreiem Äther bedeckt sind. Das basische Magnesiumsalz wird in einem gefrierenden Gemisch aus Eis und HCl gelöst und die äth. Schicht mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Durch die feuchte, äth. Lsg. wird dann einige Stunden lang in einem durch eine Kältemischung gekühlten Filtrierkolben ein schneller Luftstrom geleitet, unter Ersatz des verdunstenden Ä. durch wasserfreien Ä. oder niedrig sd. Lg. Aus einer Lsg. des öligen Reaktionsprodukt in Lg. kristallisiert zuerst in dicken Nadeln die *hochschmelzende Modifikation* (F. 166°) und dann die *niedrigschmelzende* in groſsen Prismen (F. 109°). Molekulargewichtsbestimmungen in sd. Aceton ergaben, daſs beide Modifikationen monomolekular sind. Die Peroxyde sind beständig u. werden in vollkommen reinem

sie kein W., aus Jodiden machen sie kein Jod frei un
O_2 ab. Beim Erhitzen einer gröfseren Menge zers. sie sich
aber ohne Detonation. Bei der Einführung kleiner Me
Flaschen wurden als Zersetzungsprodd. Äthyldesoxybenz
u. Benzoesäure erhalten. Dies entspricht der Art, wie s
LIEBIGs Ann. **343**. 311; C. **1906**. I. 542) beim Erhitzen
auf Benzaldesoxybenzoin in äth. Lsg. ein, u. wird das Real
Weise isoliert, so entsteht *Triphenylpropiophenon* (vergl.
C. **1906**. I. 347). Wirken die Substanzen in Ligroin
aus der Lg.-Lsg., nach der Zers. mit Eis-HCl-Gemisch *Te*
$CHC(C_6H_5):C(OH)C_6H_5$, in kristallinischer Form isoliert
deren F. nicht genau bestimmt werden kann, da sie unte
übergehen. Der wirkliche F. liegt wahrscheinlich zwisc
so empfindlich gegen O_2, dafs alle Operationen in einer
ausgeführt werden müssen. Durch Einleiten von Luft
Enols wird es in *Tetraphenylpropenolperoxyd*, $(C_6H_5)_2CHC$
C

führt. Kleine, glänzende Prismen, F. 127°. Wird beim
und *Diphenylacetophenon* gespalten. Die letztere Verb.
von den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen
kommen beständig u. vermag sich nicht mit O_2 zu verbinde
Annahme, dafs dieser Verb. nicht die ihr von BILTZ (l. c.)
zukomme, sondern dafs sie ein wirkliches Keton sei, erb
dafs Diphenylacetophenon mit C_2H_5MgBr nicht wie En
sondern unter B. des *Alkohols* $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)(C_2H_5)OH$ (
F. 91°, ll. in organ. Lösungsmitteln) reagiert. Im Gege
Soc. Chim. Paris [3] **13**. 859) und BILTZ (l. c.) gelang es
des Diphenylacetophenons, $C_{20}H_{17}ON$, darzustellen, und z
eines Gemisches aus 1 Mol. Keton, 3 Mol. $NH_2(OH)\cdot HCl$
(aus Aceton), F. 182°, ll. in Aceton, wl. in A. — *B*
$(C_6H_5)_2CHCBr(C_6H_5)COC_6H_5$, wurde durch Einw. von Bro
Tetraphenylpropenols erhalten. Grofse Prismen (aus Chl
Chlf., l. in Aceton, swl. in A.; geht durch Abspaltung v
gesättigtes Keton über, das weiter untersucht wird. (Am
Aug. [Mai.] Bryn Mawr Coll. Chem. Lab.)

John Theodore Hewitt und **Herbert Victor Mi**
von Substituenten in Derivaten des β-Naphtols. Die V
p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit einer alkal. Lsg. von
kuppelt, dafs aber das Prod. *p-Nitrobenzolazo-β-naphtol*
atom verdrängt worden ist. Die Allgemeinheit dieser Rk.
der entsprechenden *Chlor-* und *Jod-β-naphtole* gezeigt.
naphtol auch mit den Diazoniumlsgg. folgender Verbb. mi
behandelt: *o-, m-* u. *p-Toluidin, o-* u. *m-Nitranilin, 2,4-*
o- und *p-Aminobenzoesäure, β-Naphtylamin* und dessen *6-*
Auch die Nitrosogruppe in *Nitroso-β-naphtol* ist beweglic
mit HNO_2 *1,6-Dinitro-2-naphtol* entsteht.

p-Nitrobenzolazo-β-naphtol, $C_{16}H_{11}O_3N_3$. 13,8 g fein
werden mit 30 ccm rauchender HCl verrührt und mit
wenig W. diazotiert. Die Lsg. wird in eine Lsg. von 2

verd. NaOH und überschüssiger Natriumacetatlsg. eingegossen. Dunkelrote Kristalle mit grünem Metallglanz. F. 246°. Analog wurden erhalten: *o-Nitrobenzolazo-β-naphtol.* Rote Nadeln aus Eg. F. 203°. *m-Nitrobenzolazo-β-naphtol.* Rote Kristalle aus Eg. F. 186°. Bei Gelegenheit dieser Unters. wurde auch das schon von CANZONERI (Gaz. chim. ital. **12**. 431) als Öl beschriebene *Brom-β-naphtylacetat* $C_{12}H_9O_2Br$, dargestellt und kristallinisch erhalten. Prismen aus A. F. 56°. L. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 170 bis 171. 29/6.; J. Chem. Soc. London **89**. 1167—73. Juli. East London College.)

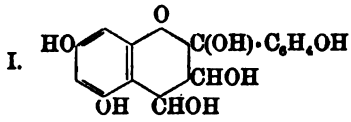
POSNER.

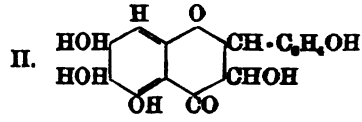
George Barger, *Saponarin, ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glucosid.* Gelöst im Zellsaft der Blattepidermis verschiedener Pflanzen findet sich eine Substanz, die durch Jod blau gefärbt wird und von den Botanikern als *„lösliche Stärke"* bezeichnet wird. Diese Substanz wurde aus Saponaria officinalis isoliert und ist ein Glucosid, das vom Vf. als *Saponarin* bezeichnet wird. Die Isolierung geschieht durch Auskochen mit W. und Umfällen aus alkal. Lsg. durch S. Saponarin bildet mkr. Nadeln von der Zus. $C_{21}H_{24}O_{12}, 2H_2O$. F. bei langsamem Erhitzen 231—232°, bei schnellem Erhitzen 236°. Das W. entweicht im Exsikkator langsam, die wasserfreie Verb. ist hygroskopisch. Unl. in k. W., swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkali und Alkalicarbonat mit gelber Farbe, fällt beim Ansäuern erst nach längerer Zeit. Die „Pseudolösung" gibt mit Jod Blaufärbung die beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten wiederkehrt. $FeCl_3$ färbt rotbraun. Basisches Bleiacetat gibt einen gelben Nd. $[\alpha]_D = -7{,}90°$ (0,924 g in 100 ccm Pyridin). — $C_{21}H_{20}O_{12}Pb_2$. Aus der Lsg. des Glucosids in verd. NH_3 mit neutralem Bleiacetat. — *Enneaacetylsaponarin*, $C_{21}H_{15}O_{12}(C_2H_3O)_9$. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4. Mkr. gekrümmte Nadeln aus A. F. 183 bis 185°. Sll. in Bzl. und Chlf. $[\alpha]_D = -5{,}33°$ (0,915 g in 10 ccm Essigester). Keine Blaufärbung mit Jod oder Braunfärbung mit $FeCl_3$.

Kocht man Saponarin mit verd. Mineralsäuren, so zerfällt es in Glucose und *Vitexin* (PERKIN, J. Chem. Soc. London **77**. 416; C. **1900**. I. 669. 1027):

$$C_{21}H_{24}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{14}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

Gleichzeitig entsteht ein anderer, anscheinend mit Vitexin isomerer oder nahe verwandter Farbstoff, der als *Saponaretin* bezeichnet wird. Beide Körper liefern beim Kochen mit KOH Phloroglucin und p-Hydroxyacetophenon. *Vitexin* kristallisiert in hellgelben, mkr. Platten. F. 260°. L. in W., wl. in A. Gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung, aber keine Blaufärbung mit Jod. PERKINs Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$ muß in $C_{15}H_{14}O_7$ geändert werden. Vitexin unterscheidet sich daher von Apigenin um 2 Mol. H_2O und ist wahrscheinlich ein Flavanonderivat, das entweder einen reduzierten Pyronring oder einen reduzierten Phloroglucinkern enthält. Es hat demnach vielleicht die Konstitution I. oder II. Es würde der Repräsentant einer neuen



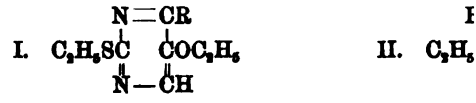


Klasse von Farbstoffen sein, zu der auch Skoparin, das PERKIN als Methoxyvitexin ansieht, gehören würde. *Acetylvitexin*, $C_{15}H_9O_7(C_2H_3O)_5$. Durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4. Mkr. Kristalle aus Eg. F. 257—258°. *Saponaretin*, $C_{15}H_{14}O_7$. Feste, gelbe, teils gelatinöse, teils sphärokristallinische M. Nach völligem Trocknen im Vakuum Zers. über 200°, ohne bestimmten F. L. in W., sll. in Alkohol. Verliert bei 130—160° zuerst W. entsprechend der Formel

leicht ist es identisch mit PERKINs Homovitexin. (P
194—95. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1210—24. Au
come Physiolog. Research Lab.)

A. Vila und **M. Piettre**, *Die Fluoride und das* hier wiederholten Ansichten der Vff. über die Einw. d globin vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1350; C. 1 Chim. Paris [3] **33**. 1083; C. **1905**. II. 1346. Die Wan im Oxyhämoglobinspektrum nach λ 612 nach Zusatz ei (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1707; C. **1905**. II. 3 wendung mancher in W. praktisch unl. Verbb., wie BaF lithe, Fluoride, Topase, nicht hingegen bei der von Apat Smaragd, wie auch bei der von Knochenasche, was wohl zuzuschreiben ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 685—

Treat B. Johnson und **Elmer V. Mc Collum**, *Un dine: Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf Imidch* WHEELER u. BRISTOL (Amer. Chem. J. **33**. 448; C. **190** dafs bei der Einw. von Kaliumthiocyanat auf gewi (2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin, 2-Äthylmerkapto-5-b 2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin) die entsprech stehen. Anzeichen für die B. von Thiocyanaten als Zwi beobachtet. Dies entspricht der von WHEELER und Chem. Soc. **23**. 287; C. **1901**. II. 274) ermittelten Tatsa der acyklischen Reihe eine doppelte Bindung in 2,3-S chlorpropylen) die B. von Isothiocyanaten bei der Ein Die von WHEELER und BRISTOL untersuchten Chlorpy Stellung zum Cl gleichfalls eine doppelte Bindung. V KCNS auf das den oben erwähnten Chlorpyrimidinen tuierte *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin* (vergl zeigte sich, dafs dieses Chlorid in alkoh. Lsg. glatt m normales Rhodanid (I., R = SCN) gibt. (Beim Kocl Substanzen nicht, oder nur sehr langsam, aufeinande Reaktionsprod. ein Thiocyanat ist, geht daraus hervor, d nischen Basen keine Thioharnstoffderivate gibt, u. da und Thioessigsäure quantitativ unter Bildung von *2-Äth pyrimidin* (II.) reagiert. Bei gewöhnlicher Temperatur



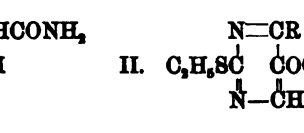
Tendenz, sich umzulagern, geht aber beim Erhitzen au das *Isothiocyanat* (I., R = NCS) über. Aus A. kann siert werden, ohne dafs es sich verändert. Bei langem weise in das Isothiocyanat über, das sich sofort mit dem R = $NHCSOC_2H_5$) vereinigt. Vff. sind der Meinung, da und BRISTOL untersuchten Chlorpyrimidine unter geeign Thiocyanate geben, und dafs das verschiedenartige V chloride auf den verschieden negativen Charakter der zurückzuführen ist. Weitere Unterss. sind im Gange.

(I., R = SCN). B. 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin wird in alkoh. Lsg. mit überschüssigem KCNS 6 Stdn. lang gekocht. Der Verdampfungsrückstand wird durch W. von KCl und überschüssigem KCNS befreit und aus A. umkristallisiert. Citronengelbe Prismen, F. 66—67°, ist unl. in Alkali und wird beim Erwärmen mit wss. NH_3 nicht verändert. Löst sich in kons. HCl und wird aus der sauren Lsg. durch Alkali oder W. unverändert wieder ausgefällt. Wird das Thiocyanat in der äquimolekularen Menge Thiobenzoesäure oder Thioessigsäure gelöst, so wird unter starker Wärmeentw. *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thiopyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S_2$ (II.) gebildet. Die gleiche Verb. wurde aus 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin durch Kochen mit alkoh. KSH-Lsg. erhalten. Gelbe Prismen (aus A.), F. 144 bis 145°. Bei 3-stünd. Erhitzen des Thiocyanats auf 105—110° wird *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-isothiocyanpyrimidin*, $C_9H_{11}ON_3S_2$ (I., R = NCS), als nicht kristallisierendes Öl erhalten. Wird das Thiocyanat der Dest. unter vermindertem Druck unterworfen, so geht unter beträchtlicher Zers. bei 228—235° (20—23 mm) das Isothiocyanat über. Diese Fraktion erstarrt beim Stehen im Exsikkator über H_2SO_4. Sehr hygroskopische Kristallmasse, F. 45—50°, sll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Mit wss. NH_3 reagiert das Isothiocyanat sofort und geht dabei quantitativ in *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thioharnstoffpyrimidin* (I., R = $NHCSNH_2$), über. Schlanke, gelbe Prismen (aus A.), F. 172°. — Das bei längerem Kochen von KCNS und 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin in mit der Dauer des Erhitzens wachsender Menge neben dem Thiocyanat entstehende *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thioäthylurethanpyrimidin*, $C_{11}H_{17}O_2N_3S_2$ (I., R = $NHCSOC_2H_5$), kann dem Gemisch der Reaktionsprodd. leicht durch verd. NaOH entzogen werden. Aus der alkal. Lsg. wird es durch HCl ausgefällt. Lange, hellgelbe Prismen (aus A.), F. 93 bis 94°, ll. in h. A., unl. in W. Werden KCNS und 2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin in n. propylalkoh. Lsg. 6 Stdn. lang gekocht, so wird kein Thiocyanat, sondern nur *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-thiopropylurethanpyrimidin*, $C_{12}H_{19}O_2N_3S_2$ (I., R = $NHCSOC_3H_7$), erhalten. Kleine Prismen (aus A.), F. 56—57°.

2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-phenylthioharnstoffpyrimidin, $C_{15}H_{18}ON_4S_2$ (I., R = $NHCSNHC_6H_5$). B. Das 6-Thiocyanpyrimidin wird zur vollkommenen Umlagerung in das Isothiocyanat 30 Min. lang im Ölbade auf 150—160° erhitzt und dann mit etwas Bzl. und der äquimolekularen Menge Anilin versetzt. Verschobene Prismen (aus A.), F. 82—83°, l. in h. A., unl. in W. Analog wurden dargestellt: *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-p-tolylthioharnstoffpyrimidin*, $C_{16}H_{20}ON_4S_2$ (I., R = $NHCSN^1H{\cdot}C_6H_4C^4H_3$) (Krusten von Nadeln aus A., F. 115°, l. in h., unl. in k. A.), *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-o-tolylthioharnstoffpyrimidin*, $C_{16}H_{20}ON_4S_2$ (I., R = $NHCSN^1H{\cdot}C_6H_4C^2H_3$) (rhombenförmige Prismen aus A., F. 129—130°, l. in w. A., unl. in W.), *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-p-anisylthioharnstoffpyrimidin*, $C_{16}H_{20}O_2N_4S_2$ (I., R = $NHCSN^1HC_6H_4O^4CH_3$) (rhombische Prismen aus A., F. 122—123°) und *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-m-nitrophenylthioharnstoffpyrimidin*, $C_{15}H_{17}O_3N_5S_2$ (I., R = $NHCSN^1HC_6H_4N^3O_2$), schlanke Prismen (aus Bzl.), F. 161°, wl. in A., unl. in h. W. (Amer. Chem. J. **36**. 136—48. August. [5/5.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Treat B. Johnson u. **Elmer V. Mc Collum**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über die Bildung von Purinen aus Harnstoffpyrimidinen.* 16. Mitteilung. Von verschiedenen Autoren ist gezeigt worden, daſs sich 5-Harnstoffpyrimidine, bei denen sich in 4- und 6-Stellung O befindet, beim Erhitzen mit Oxalsäure oder HCl zu Purinen kondensieren. Die Kondensation von 2,4,6-Trioxy-5-harnstoffpyrimidin (Pseudoharnsäure) zu Harnsäure (FISCHER und ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2473) stellt den einfachsten Fall dieser Methode der Purinbildung dar. 2,6-Dioxy-

oxyxanthin) konnten von BEHREND (LIEBIGs Ann. 229 unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht zu Purind Bei dieser auffallenden Verschiedenheit des Verhalten pyrimidinen und 6-Oxy-5-harnstoffpyrimidinen erschien Verhalten von 5-Oxy-6-harnstoffpyrimidinen (I.) zu unter



neuen pyrimi *kapto-5* (II., R Wird

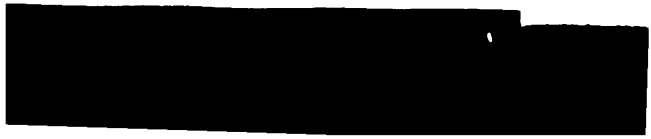
thioäthylurethanpyrimidin (vgl. das vorst. Ref.) mit äqu und C_2H_5Br behandelt, so entsteht *2-Äthylmerkapto-5-* *kohlensäureäthylester* [II., R = N : $C(OC_2H_5)SC_2H_5$]. Di beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lsg. praktisch q C_2H_5SH in *2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-pseudoäthylharnst* $C(OC_2H_5)NH_2$] über, und dieser Pseudoharnstoff wird normalen Harnstoff umgewandelt. Verss., den Pseudoh Harnstoff zu einem Purinderivat zu kondensieren, verlie

Wirkt Na in sd. Bzl. auf das Pseudoharnstoffpyrin abgespalten und ein *Cyanaminopyrimidin* (II., R = NH Harnstoff bleibt bei gleicher Behandlung unverändert. diesen Harnstoffpyrimidinen ebenso fest gebunden, wie d WHEELER und BRISTOL (Amer. Chem. J. 33. 448; C. 1 5-Brom-6-harnstoffpyrimidinen, das gleichfalls weder d Bzl., noch durch Erhitzen mit Pyridin entfernt werden

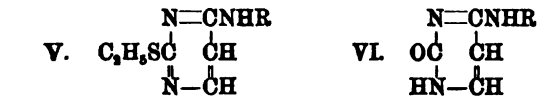
In der vorliegenden Abhandlung werden noch eine R pyrimidine beschrieben, die durch Erwärmen von 2-Äthy pyrimidin (S. 890) mit organ. Basen erhalten werden. durch eine auffallende Beständigkeit gegen sd. SS. aus.

Experimentelles. *Äthylformylglykolsäureäthyleste* wird als farbloses Öl erhalten, wenn eine wss. Lsg. des LUM (S. 890) beschriebenen Na-Salzes dieses Esters Kp_{25}. 115—118°. — *2,6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin*, C_6H_8O 2-Äthylmerkapto-5-äthoxypyrimidin (vgl. JOHNSON und 2-Methylmerkapto-5-äthoxypyrimidin (l. c.) durch Kochen — *2-Äthylmerkapto-5-äthoxypyrimidin-6-iminthiokohlensä* [II., R = N : $C(OC_2H_5)SC_2H_5$], nicht erstarrendes Öl. — *pseudoäthyl-harnstoffpyrimidin*, $C_{11}H_{18}O_2N_4S$ [II., R = N (aus Lg.), F. 77°, ll. in A., Bzl. Bleibt der Pseudoharnstoff Tage lang stehen, so scheidet sich auf Zusatz von W. *2-Äth* *stoffpyrimidin*, $C_9H_{14}O_2N_4S$ (II., R = $NHCONH_2$), aus. A.), F. 166—167° unter geringem Aufbrausen, ll. in h. *merkapto-5-äthoxy-6-cyanaminopyrimidin*, $C_9H_{12}ON_4S$ (II. men, F. 167—168° unter geringem Aufbrausen, l. in l Kälte, löst sich in Alkali und wird durch SS. aus der a gefällt. Aus einer Lsg. in konz. HCl scheidet sich bei des 6-Harnstoffpyrimidins (schlanke Prismen, F. 175– brausen) aus.

2-Äthylmerkapto-5-äthoxy-6-anilidopyrimidin, $C_{14}H_{17}$ grofse Prismen (aus Lg.), F. 60°, sll. in A., unl. in W. – *6-p-toluidinopyrimidin*, $C_{15}H_{19}ON_3S$ (II., R = N^1HC_6H



6-aminopyrimidine (V.) beschrieben, die durch Erhit
6-chlorpyrimidin mit aromatischen Basen gehalten w
Mineralsäuren spalten diese Merkaptopyrimidine Merkap
derivate (VI.) über.



Experimentelles. *2-Oxy-5-nitro-6-aminopyrimidi*
(II.). B. Einem Gemisch von 19 ccm konz. H_2SO_4 u. 37
langsam 12,5 g 2-Äthylmerkapto-6-aminopyrimidin zug
Stehen wird auf Eis gegossen und die SS. mit konz. N
stallpulver. Aus einer Lsg. in warmer verd. HCl sche
$C_4H_4O_3N_4 \cdot HCl$, in Krusten nadelförmiger Prismen aus.
300° — *5-Bromcytosin*, $C_4H_4ON_3Br$, mkr. Kristalle, die
230° zers., ohne zu schm. — *2-Oxy-5-nitro-6-phenylhar*
entsteht, wenn ein Gemisch äquimolekularer Mengen vo
cytosin und Phenylisocyanat mehrere Stunden lang
praktisch unl. in allen Lösungsmitteln und zers. sich
mehr als 215° zers., ohne zu schm. — Mit Essigsäu
5-Nitrocytosin nicht in glatter Weise. Meist werden G
acetylderivates erhalten. Beim Auflösen von 0,5 g Nitr
hydrids und schnellem Abkühlen der Lsg. entstand in e
derivat des 5-Nitrocytosins, $C_6H_5O_4N_4$, Prismen, aus W.,
beginnen und bei ca. 260° ohne Aufbrausen zers. Bei e
1,7 g 5-Nitrocytosin in 10 ccm frisch destilliertem Anhy
völligen Lsg. gekocht. Beim Abkühlen der Lsg. schiede
des 5-Nitrocytosins, $C_8H_5O_5N_4$, aus. Nadelförmige Prisn
unter heftigem Aufbrausen zers. — Die Reduktion des
5,6-diaminopyrimidin, $C_4H_6ON_4 \cdot H_2O$ (I.), mittels Alumir
doch bereitet die Isolierung der Base grofse Schwierigk
Lsg. unter B. amorpher Substanzen leicht zers. Zum
Darstellungsweise: 3 g fein gepulvertes 5-Nitrocytosin w
und unter ständigem Rühren Aluminiumamalgam zuges
tion darf die Temperatur nicht über 35° steigen. N
Nitrocytosin vollkommen gelöst, und die Reduktion bee
hydroxyd abfiltrierte strohgelbe (an der Luft sich dunl
vermindertem Drucke und einer 50° nicht übersteigen
leiten von H_2, auf ca. 10 ccm eingedampft. Die dunk
abfiltriert und 2 Tage lang im Eisschrank stehen gelas
stanzen hat sich dann die Base in Form Krusten bilde
Diese werden mechanisch von den amorphen Substanz
gewaschen. Die Base ist im trockenen Zustande sehr l
Erhitzen auf über 230°. Ihr Verhalten entspricht in
o-Diamins. Die wss., gegen Lakmus und Kurkuma a
mit Kaliumwismutjodid und Phosphorwolframsäure Nd
chlorid zu den Metallen, reduziert sofort FEHLINGsche l
ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. einen Silberspiegel. Mit
sie keine wl. Salze, gibt aber ein swl. Pikrat, C_4H_6O
(aus W.)$_3$ die sich bei ca. 170° bräunen, bei weiterem E

$C_6H_6ON_4 \cdot HgCl_2$. — *2-Methylmerkapto-4-oxy-5-nitroso-6-aminopyrimidin* (VII.) entsteht, wenn eine Lsg. von 28 g 2-Methylmerkapto-4-oxy-6-aminopyrimidin (JOHNSON und JOHNS, l. c.) und 7,2 g NaOH in 450 ccm W. mit einer kons. Lsg. von 14 g $NaNO_2$ und dann allmählich mit 24 g Eg. versetzt wird. Gelber, kristallinischer Nd., unl. in k. W., A., Ä. Geht bei der Reduktion mit Schwefelammonium in *2-Methylmethylmerkapto-4-oxy-5,6-diaminopyrimidin*, $C_6H_8ON_4S$, über. Nadelförmige Prismen (aus A.), F. 215—216° unter Aufbrausen, sll. in A., zers. sich an der Luft allmählich unter Rotfärbung.

2-Äthylmerkapto-6-p-toluidinopyrimidin, $C_{13}H_{15}N_3S$ (V., R = $C_6H_5CH_3$). B. Äquimol. Mengen 2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin u. p-Toluidin werden in trockenem Bzl. gelöst u. einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Prismatische Kristalle (aus PAe.), F. 104°, sll. in A., Bzl. Hydrochlorid, $C_{13}H_{15}N_3S \cdot HCl$, Nadeln (aus verd. HCl), die sich bei 198—207° unter Aufbrausen zers. Geht beim Kochen mit konz. HCl in *2-Oxy-6-p-toluidinopyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (VI., R = $C_6H_4CH_3$), über. Kristallinischer Nd., beginnt bei 280° sich zu zers. u. schm. bei 288—289° unter heftigem Aufbrausen zu einem dunkel gefärbten Öle, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}ON_3 \cdot HCl$, mkr. Prismen (aus A.), die sich bei 180—190° unter Aufbrausen zers., l. in h. W. — *2-Äthylmerkapto-6-o-toluidinopyrimidin*, $C_{13}H_{15}N_3S$ (V., R = $C_6H_4CH_3$), Prismen (aus A.), F. 87°. *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{15}N_3S \cdot HCl$, körnige Kristalle (aus verd. HCl), F. 230—232° unter Aufbrausen. — *2-Oxy-6-o-toluidinopyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (VI., R = $C_6H_4CH_3$), Prismen (aus W.), die sich bei 262° zers. Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}ON_3 \cdot HCl$, linsenförmige Kristalle (aus A.), die sich bei 227—231° unter Aufbrausen zers., sll. in W., unl. in Aceton, Bzl. — *2-Äthylmerkapto-6-p-anisidinopyrimidin*, $C_{13}H_{15}ON_3S$ (V., R = $C_6H_4OCH_3$), nicht erstarrendes Öl. Hydrochlorid, $C_{13}H_{15}ON_3S \cdot HCl$, Nadeln (aus W.), F. 200—201° unter Aufbrausen. — *2-Oxy-6-p-anisidinopyrimidin*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$ (VI., R = $C_6H_4OCH_3$), amorphe M., F. 262°. Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$, kleine Nadeln (aus HCl-haltigem A.), die sich bei 145—165° unter Aufbrausen. zers. — *2-Äthylmerkapto-6-m-nitranilidopyrimidin*, $C_{12}H_{12}O_2N_4S$ (V., R = $C_6H_4NO_2$), F. 175°, l. in A., unl. in W. Hydrochlorid, $C_{12}H_{12}O_2N_4S \cdot HCl$, Nadeln (aus verd. HCl), die sich bei 140 bis 155° unter Aufbrausen zers. Spaltet im Gegensatz zu den entsprechenden Merkaptopyrimidinen beim Kochen mit konz. HCl kein Merkaptan ab. Dagegen entsteht das *2-Oxy-6-m-nitranilidopyrimidin*, $C_{10}H_8O_2N_4$ (VI., R = $C_6H_4NO_2$), beim Kochen mit HBr. Nadelförmige Prismen, zersetzt sich beim Erhitzen über 275°. Hydrobromid, zers. sich bei 160—180° unter Aufbrausen. (Amer. Chem. J. **36**. 160 bis 177. Aug. [1/6.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

H. Steudel, *Über die Oxydation der Nukleïnsäure.* I. Mitteilung. Übergießt man lufttrockenes, nukleïnsaures Kupfer (100 g) mit 100 ccm HNO_3 von D. 1,4 (oder 200 ccm HNO_3 von D. 1,2), ohne zu kühlen, so tritt unter Erwärmung und Schäumen Zers. ein, unter Gasentw. geht die Nukleïnsäure in Lsg. Sie ist nach 24 Stdn. fast vollständig verschwunden, und an ihrer Stelle findet sich ein reichlicher kristallinischer Bodensatz, der von der Fl. getrennt, mit verd. HNO_3 gewaschen, mit A. und Ä. getrocknet werden kann u. fast ganz aus den Nitraten des *Guanins* und *Adenins* besteht. Hypoxanthin und Xanthin konnten nicht gefunden werden und entstehen in diesem ersten Stadium der HNO_3-Wirkung wahrscheinlich noch nicht. Die Kristallisation der Alloxurbasen gelingt außerordentlich leicht, auch mit den kleinsten Spuren nukleïnsaurer Salze. Läßt man u. Mk. einen Tropfen starker HNO_3 oder HCl zu einem Körnchen nukleïnsauren Na oder zu der freien S. auf dem Objektträger fließen, so beginnt nach wenigen Augenblicken reichliche Abscheidung von (doppelbrechenden) Kristallen. — Die von den Nitraten

weiteren grünlichweifsen in W. unl. Nd. von *oxalsaurem* arbeitung der Reaktionsfl. konnte Vf. neben einer Krists *Hypoxanthin* enthielt, eine solche erhalten, die aus ei und *Uracil* bestand. — Vf. untersuchte ferner das Verh Diazobenzolsulfosäure in sodaalkal. Lsg. und konnte die *Guanin* sich noch in Spuren mit dem Reagens rot fä **37**. 708; C. **1904**. I. 1563; Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. stätigen, hingegen hält er die Angabe, dafs beim *Aden* tritt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 696; C. **1904**. I. 1560) das Adenin z. B. durch wiederholte Kristallisation de schwindet mit dem positiven Ausfall der Murexidprobe f. physiol. Ch. **43**. 425—29. 6/8. [9/7.] Heidelberg. Phy

A. u. L. Lumière u. Seyewetz, *Einwirkung der auf die Gelatine.* Vff. haben den Einfluſs der Natur d die Erhöhung des E. der Gelatinelösungen, sowie de Verbb. und der Konzentration der Gelatinelsg. auf d stitution und Eigenschaften der tonerdehaltigen Gelatin funden. 1. Die verschiedenen Tonerdesalze und die na sitzen, wie der Alaun, die Eigenschaft, den E. der Diese Eigenschaft scheint einzig und allein eine Wrk mit ganz verschiedenen Mengen der einzelnen Salze die wurden, wenn diese Salzmengen die gleiche Menge T allen Tonerdesalzen ruft, gleiches Gewicht vorausgeset das wasserfreie Aluminiumchlorid die gröfste Erhöhu hervor. — 3. Der E. der Gelatinelsg. steigt proportional ihr zugesetzt wird, bis zu einem Gehalt von etwa 0,64 ohne Rücksicht auf die Natur des angewandten Ton schreitung dieser Tonerdemenge bleibt der E. der Gela weiterhin wieder zu sinken. — 4. Die Erhöhung des E Konzentration der Gelatinelsg. — 5. Die Gelatine sch etwa 3,6 g Tonerde zu fixieren und die an die Tonerd beim Auswaschen mit W. an dieses abzugeben, dem bestimmte Verb. einzugehen. (Bull. Soc. Chim. Pa

Physiologische Chemi

Konr. Wedemeyer, *Über das Öl der Javaoliven.* einer Sterculiacee; aus der Schale lassen sich 9,8% weichen Fettes, aus den fleischigen Kotyledonen 46,6% Öles u. aus dem ganzen Samen 30,3% eines flüssigen, Das ausgepreſste Öl sieht wie Olivenöl aus, ist mit Ä. nis mischbar und mischt sich nicht mit 95%ig. A. A folgende Beststt. gemacht: Freie S. 2,6%, ber. auf mi Öles; D^{15}. 0,9260; Brechungsindex 1,4654 (40°); sehr Viskositätsgrad 16,52 (20°); Maumenésche Probe: 158°; zahl 187,9; Hehnersche Zahl 95,6; Reichert-Meiss nach Benedikt-Ulzer 23,5; Gehalt an Unverseifbare 240—245° erhitzt, so verwandelt es sich unter Wärme

in gewissem Maſse ausnutzt. Die Blätter insbesondere sondern auch Emulsin oder ein analoges Enzym, wel vermag. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 145—54. 16/8. [6/

J. Duclaux, *Über eine Eigenschaft der Diastasen.* halten der Kolloide im allgemeinen, die aus einem dem den nicht reaktionsfähigen (dem Kolloidnetz) und aus welch letzterer nach den besonderen Gesetzen des G dessen Zustand je nach der Natur der das Kolloidnetz lich variiert, muſs man auch bei den Diastasen beachte Stoffes in einer Versuchsreihe in garkeinem konstante zu der Gesamtmenge der Rohdiastase steht, und so die einfach bei verschiedenen Verdünnungen angestellt, nic sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 344—46. [13/8

J. Tarchanoff und **T. Moldenhauer**, *Über die Radioaktivität der Pflanzen und ihre wahrscheinliche Pflanzen.* Keimende Samen von Getreidesorten, über die emanation enthält, hinübergeführt wird, werden stark Entladung eines Elektroskops und durch die Einw. aus nachgewiesen wird, und zwar ist immer dasjenige End die Wurzel der künftigen Pflanze entspringt, stärker Die jungen Pflänzchen zeigen gleichfalls induzierte Ra die Wurzeln am stärksten, der Stengel weniger und d nicht aktiv.

Was die natürliche Radioaktivität betrifft, so i körnern sehr schwach; entfernt man aber die äuſsers inneren durchsichtigen Häutchen dem Elektroskop, so desselben. Diese natürliche Radioaktivität wird beim und ist schlieſslich in der entstehenden Pflanze schwäch die induzierte Radioaktivität. Diese natürliche Radio Körpern, Papierblättern oder dgl. induzierte Aktivität h

Auch die Häutchen bereits abgestorbener Pflanzen deutliche natürliche Radioaktivität, die also nicht du Pflanze hervorgerufen sein kann. Daſs sie aber bei de Rolle spielt, ist wahrscheinlich, wenn auch noch unbe Krakau **1905**. 728—34. [6/11. 1905.*].)

Determann, *Klinische Untersuchungen der Viskosit* Viskositätsbestst. des menschlichen Blutes haben hohe zur Beurteilung der Hämodynamik neben der Prüfung der Widerstände im Kreislauf die Kenntnis der „Flüs erscheinen muſs, und man dem Verständnis der osmoti näher tritt; in der Beeinflussung der Viskosität durch ge licherweise ein neuer therapeutischer Faktor gegeben. physikalische Eigenschaft des Blutes für sich, und n anderen Eigenschaften des Blutes zu bringen. Die Suspension von Formelementen in Fl., also das Anei menten, beeinfluſst die Brauchbarkeit der Viskositätsprüf wahrscheinlich nicht in nennenswertem Grade. Beim kapillaren ist der Viskositätskoeffizient des Blutes nic

enthaltenden Sublimatfällung wurde der A. verjagt, d das Filtrat mit Soda neutralisiert, eingeengt, mit Phosp Nd. mit Barythydrat zerrieben, die vom Baryt befreite mit verd. HNO_3 neutralisiert, stark eingeengt. Es sc Täfelchen des *Methylguanidinnitrats* (F. 150°) aus. Di die im Fleischextrakt gefundenen Körper, Carnosin, C tierischen Muskel schon intra vitam vorhanden sind. Vermutung aus, daſs das *Novain* (vergl. Z. f. Unte C. **1906**. I. 152) höchstwahrscheinlich mit dem Carni physiol. Ch. **48**. 412—18. 6/8. [1/7.] Moskau. Med.-chem

Kutscher und **Lohmann**, *Der Nachweis toxische* teilung. (Vergl. S. 73) Bei Unters. des Harnes nac Fleischextrakt an den Hund zeigte es sich, daſs die Filtrat der Ag-Verbb. der Alloxurbasen neben Kreatinin scheinlich *Dimethylguanidin* ist, enthält. Zur Trennung Kreatinin wurden die Azoverbb. in W. aufgeschwemmt vom Ag_2S wurde stark eingeengt, mit HNO_3 schwac durch $AgNO_3$ und Barytwasser abgeschieden, das Filtr Zugabe von etwas $AgNO_3$ mit Barythydrat gesättigt, zers., filtriert, die Fl. zum Sirup, der noch Kreatininr in wenig W. gel., mit H_2SO_4 neutralisiert und mit ge gefällt. Die mit W. u. wenig A. gewaschene Fällung siert. Kleine Drusen aus dünnen, vierseitigen Prismen je ca. 0,2 g Pikrolonat. Zers. unter Aufschäumen $C(NH_2)_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Das symm. Dimethylguanidin, da glänzenden Blättchen kristallisierendes Pikrolonat lief reits zwischen 260—262°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. Physiolog. Inst.)

J. August Fries, *Darmgase beim Menschen.* Die leerten Gase ergab im Mittel in Vol.-% 10,3 CO_2, 0,7 durchschnittliche Menge täglich entleerter Darmgase groſsen Mann u. bei einfacher Nahrung kann auf 1 l Journ. of Physiology **16**. 468—74. 1/8. Agric. Experi State Coll.)

Francis Gano Benedict, *Die Nahrungsbedürfniss* kritischer Besprechung des vorliegenden, diese Frage bet namentlich der Unterss. von CHITTENDEN, kommt Vf. auch die Verminderung des Eiweiſsgehaltes der Nahr schädliche Folgen vertragen werden kann, eine dauern ohne Gefahr ist. — Abnorm geringe Eiweiſsmenge in die Absorption der stickstoffhaltigen Nahrung durch d Eiweiſs enthaltender Nahrung genährten Tiere gedeihe reicher. Gemeinschaften mit höherer Zivilisation und wie die Unterss. zeigen, auch instinktiv u. unabhängig als geringe Eiweiſsmengen. — Eine Verminderung der nur bei Verminderung der Energieabgabe oder der Mu (Amer. Journ. of Physiology **16**. 409—37. WESLEY

Kaninchen an. Was die *Chemie des Glykocyamins* anlar
nach NENCKI u. SIEBER (J. f. pr. Chem. **127**) dargestell
kristallisiert in feinen, gelben Nadeln, F. 199—200° (in
bei 196°) unter Braunfärbung. Mit $ZnCl_2$ gibt Glykocyan
hydrat bildet grofse, in W. u. A. ll. Kristalle. *Acetat*, ge
heifsgesättigten Lsg. von Glykocyamin in Eg., der mit
Nadeln und dünne Prismen. Fast unl. in k., konz. Es
in wss. Lsg. die freie Base (rhombische Tafeln) ab. M
NaOH, wie mit Pikrinsäure und NaOH zeigt Glykocya
Rk. — Überführung des Glykocyamins in *Glykocyamid*
kleine Mengen genügt jedoch lange fortgesetztes Koche
flufskühler. Zur Gewinnung der $ZnCl_2$-Verb. wird di
Wasserbade zur Trockne verdampft, in A. gel., durch
von unangegriffenem Glykocyamin befreit; die hiervo
Zusatz von alkoh. $ZnCl_2$ kristallisierten Nd. von *Glyk*
schmale, rhombische Täfelchen (aus unreinen Lsgg. in F
bestehenden Kugeln). Zus. $(C_3H_5N_3O)_2ZnCl_2$. Das Glyk
prussidnatrium und einigen Tropfen NaOH rotgelbe o
Zusatz von Essigsäure in ein dunkles, beständiges Bur
wss. Pikrinsäure und NaOH verhält es sich wie Krea
wl., gelbe Nadeln. F. 210° (in zugeschmolzenen Röhrche
von Kaninchen mit Glykocyamin geht ein Teil (bei subk
erheblicher, bei Darreichung per os in geringerer Meng
über und findet sich in dem bei der Herstellung des a
bleibenden Rückstand. Dieser wird mit W. ausgekocht,
säure schwach angesäuert; beim längeren Stehen scheid
cyamins kristallinisch aus. Bei der Unters. des Da
Glykocyaminreste wurde dessen Löslichkeit in salzsäure
Verss. zeigen, dafs Glykocyamin im Kaninchenorganism
die Methylverb. des Kreatins übergeht (bezügl. der Ein
kussion über die Arbeit von CZERNECKI, Ztschr. f. ph
I. 1663, s. Original). Nicht in Übereinstimmung mit d
konnte Vf. bei subkutaner Injektion von *salzsaurem G*
sehr beträchtliche Mengen eines kristallinischen Chlo
menge der Zinkverbb. von Glykocyamidin und von K
festzustellen, ob die Synthese des Glykocyamins in Ki
nachzuweisen ist, wurden vergleichende Unterss. übe
Muskeln der Glykocyamintiere und von Kontrolltieren
der Unterss., die noch in gröfserer Zahl angestellt w
einiger Wahrscheinlichkeit im Sinne einer Kreatinsyn
deutet werden. Was die Betrachtungen des Vfs. über
modus des Kreatins im Organismus anlangt, so mufs
werden. Wie die Unterss. des Vfs. zeigen, gehört Arg
den Vorstufen des Kreatins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**.
berg i. Pr. Lab. für med. Chemie und experim. Pharm

F. Fischler, *Eine weitere kurze Mitteilung zur U*
physiol. Ch. **47**. 336; C. **1906**. I. 1755.) Jede Urobili
gewissen Insuffizienz der Lebertätigkeit, die sich entw
den normalen Urobilinstrom vom Darm aus nicht meh
schwerer Erkrankung selbst das normal ihr zuströmend

[redacted]

6/8. [2/7.] Heidelberg. Lab. der med. Klinik.) RONA.

H. Lüthje, *Zur Frage der Eiweifssynthese im tierischen Körper.* Vf. versuchte mit den N-haltigen, eiweifsfreien Extraktivstoffen der Kartoffeln als einzigen N-Trägern der Nahrung bei einem Kaninchen N-Gleichgewicht zu erzielen, was aber nicht gelang; das mit den abiureten Spaltprodd. des Kartoffeleiweifses gefütterte Kaninchen ging an Eiweifshunger zu Grunde. Weiterhin liefs sich jedoch zeigen, dafs Kaninchen von Kartoffeln, resp. Rüben allein gar nicht leben können, was wohl auf die Eiweifsarmut dieser Futterstoffe zurückzuführen ist; diese enthalten den Stickstoff bis zu 50% und mehr in nicht eiweifsartiger Form. Wurde den Kartoffeln reines Kartoffeleiweifs in entsprechenden Mengen hinzugefügt, so gelang es leicht, Kaninchen damit am Leben zu erhalten. In Übereinstimmung mit dem Befunde von O. LOEWI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 303 und Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 590; C. **1902**. I. 329) konnte auch Vf. mit einer Nahrung, die nur abiurete Spaltprodd. des Eiweifses als N-Träger enthalten hat (Pankreasverdauungsprodd.), bei Hunden N-Retentionen erzielen, diese treten aber nur dann auf, wenn gleichzeitig grofse Mengen von Kohlehydraten verabreicht werden, nicht aber, wenn daneben nur Fett verabreicht wird. Solche N-Retentionen lassen sich, wie weitere Verss. zeigen, auch mit einem Gemisch weniger Aminokörper, die jedenfalls nur einen Bruchteil der Gesamtheit des Eiweifsmoleküls ausmachen, sogar mit Asparagin und Glykokoll allein erzielen, falls gleichzeitig gröfsere Mengen von Kohlehydraten verabreicht werden, nicht aber bei Fettdarreichung. Demnach ist es naheliegend, in den N-Retentionen lediglich den Ausdruck für die engen Beziehungen (vielleicht B. von Aminozuckern) zwischen gewissen N-haltigen Stoffwechselendprodd. und Kohlehydraten zu finden. Es sei noch hervorgehoben, dafs während der Verfütterung von Pankreasverdauungsprodd. der Harn des Hundes stets äufserst starke MILLONsche Rk. zeigte, und dafs sich daraus, so oft darauf untersucht wurde, reichlich Leucin und Tyrosin (bis zu $^1/_2$ g pro Tag) und ein reichliches Reaktionsprod. mit β-Naphtalinsulfochlorid darstellen liefs. Diese Körper, vom Darm aus eingeführt, können also nicht einmal als Brennmaterial vollständig im Organismus zur Verwendung kommen, da sie unbenutzt ausgeschieden werden. (PFLÜGERs Arch. **113**. 547—604. 22/8. Erlangen. Mediz. Klinik der Univ.) RONA.

W. H. Schultz, *Wirkung von Chloralhydrat auf die Eigenschaften des Herzmuskels* (vgl. E. ROHDE, Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 503; C. **1905**. II. 1544 u. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 104; C. **1906**. I. 253). Die charakteristischen Eigenschaften des Herzmuskels (zur Unters. kam Frosch u. Schildkröte) gehen unter der Einw. von Chloralhydrat nicht verloren. Eine bestimmte refraktäre Phase bleibt zurück und das „Alles- oder Nichtsgesetz" behält seine Gültigkeit zu einer Zeit, da das Herz die charakteristischen Giftwrkgg., wie vollständigen Verlust spontaner Kontraktionen und die Erscheinung des Phänomens „summierter Kontraktionen", zeigt. (Näheres cf. Original.) (Amer. Journ. of Physiology **16**. 483—501. 1/8. Physiol. Lab. JOHN HOPKINs Univ.) RONA.

A. Edinger und **P. Clemens**, *Weitere Untersuchungen über die Bedeutung der Rhodanverbindungen im Tierkörper.* Vff. schildern die antiseptische Kraft des *Chinolinwismutrhodanats* (*Krurin*), welches gleiches leistet, wie Protargol und das Ichthargan, obgleich es unl. ist. Die Wrkg. beruht in erster Linie auf Abspaltung von HCNS und wird noch durch das dabei mitentstehende Chinolinrhodanat unterstützt. — Die Rhodanverbb., u. speziell die Rhodanalkalien, sind ferner im Stande, die Schwefel- und N-Ausscheidung im Organismus zu erhöhen, die Acidität des

Harnes herunterzusetzen. Die ungeheure Giftwrkg. a
Vff. ins Bereich der Fabel, vielmehr steht fest, dafs nas
in das Cy-Radikal eingeführt wird, die spezifische Wrk
halb hat man mit Erfolg Natriumthiosulfat als Gegenm
aromatische Nitrile angewendet.

Mittels der RUPPschen Methode zur Best. kleiner M
bei der Nachprüfung für sehr brauchbar fanden, wu
Leiche, die kein Rhodan erhalten hatte, festgestellt:
0,0013 g Rhodan; im Pankreas 0,01, in den Speicheldr
in den Nieren 0,007, in der Schilddrüse 0,002 g. Bei
$^1/_2$ g NaCNS an einen Mann, der am 5. Tage verschied,
0,002 g, im Magen 0,1, im Pankreas 0,014, in den Nieren
drüsen so gut wie gar kein Rhodan. Ein Teil des Rh
ausgeschieden, ein anderer Teil kann, durch Mund-, Ma
geschieden, wieder resorbiert werden, und auf diese W
wieder resorbiert, zu einem kleinen Teil lange im K
Med. 59. 218—32. Freiburg i. Br.)

H. P. T. Oerum, *Über die Einwirkung des Lichte*
Hauptresultate der Arbeit sei folgendes hervorgehoben.
ist vom Lichte abhängig, indem die Dunkelheit die Blut
chen, $^1/_{14}$—$^1/_{16}$, 7,3—6,4 % des Körpergewichtes) zu $^1/_{20}$—$^1/$
gewichtes im Laufe von 1—2 Monaten herabsetzt. D
Verminderung des Gesamthämoglobins. Rotes Licht übt
auf die Blutmenge wie die Dunkelheit aus, blaues Lich
Plethora vera und eine Vermehrung des Gesamthämogl
Blutmenge in 4—5 Stunden mit ca. 25 % vermehren. S
intensive Licht können eine prozentische Hämoglobinar
3—4 Wochen, letzteres nach 4 Lichtstunden. — Die Blu
ändert, dafs ihre Plasmamenge verändert wird, später wir
des Blutes reguliert. Sowohl Mangel an Licht, als verm
primär eine ungleiche Verteilung der Blutkörper, sekun
Blutmenge. Tiere, geboren im Dunkeln und rotem Licht
wicht, aber eine Blutmenge von ca. der Hälfte der norm
Einzelheiten cf. Original.) (PFLÜGERs Arch. 114. 1—63. 2
Lichtinstitutes.)

H. v. Wyss, *Über das Verhalten der Bromsalze im n*
Organismus. Vf. stellte sich zunächst die Frage, ob sich
Bromausscheidung bei fortgesetzter Darreichung von Br
Verhalten gegenüber verschieden grofsen Dosen ebenfalls
keit existiert und ob eine solche für die Ausscheidung
zufuhr bestehe. Zum qualitativen Bromnachweis benut
A. JOLLES (Wiener klin. Rundschau 1898. Nr. 12) zur
(modifizierte) Verf. von HONDO (Berl. klin. Wchschr. 1902.
zusammengestellten Ergebnisse der Unterss. zeigen, dafs in
mäfsigen Bromeinfuhr ein gleichmäfsiges Steigen der proz
im Harn entspricht, wenn auch diese Regelmäfsigkeit
Schwankungen in der Bromeinfuhr entsprechen solche i
prozentualischen Ausscheidung. Nach völligem Aussetzen
die Ausscheidungszahlen anfangs rascher, nachher langs
den ersten 14 Tagen noch ziemlich grofs. — Betrachtet

zahlen ihrer absoluten Gröfse nach, so zeigt es sich, dafs sie ganz erheblich hinter den Bromeinfuhrzahlen zurückbleiben, so dafs also die Retention von Brom im Organismus eine sehr erhebliche ist. Die Totalbromausscheidungszahlen sagen über das eigentliche, gesetzmäfsige Verhalten von Bromeinfuhr zu Bromausfuhr nichts aus, da sie von den Diuresengröfsen abhängig ist. Was die Aufspeicherung der Br in den verschiedenen Organen betrifft, so ist diese im Gehirn keine besonders grofse; in Leber und Niere findet sie überhaupt nicht statt. Hingegen findet sich eine nicht unbeträchtliche Menge Brom im Blute wieder, und zwar fast ausschliefslich im Blutserum. Bezüglich des Antagonismus zwischen Chlor- und Bromsalzen cf. Original. — Eine Ausscheidung von Brom im Magen u. Darm ist nach Untersuchungen des Vfs. bei subkutaner Zufuhr desselben, sicher vorhanden. Die Existenz eines für sich bestehenden Bromkreislaufes im Organismus ist damit nachgewiesen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 263—87. 28/8. Zürich. Pharmak. Inst.) ROSA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Galimard, L. Lacomme und **A. Morel**, *Mikrobenkultur auf einem chemisch bestimmten Medium*. Vff. benutzten als Nährmedium für verschiedene Mikroben ein Substrat, bestehend aus 0,5 g ClNa, 0,05 g $MgSO_4$, 0,2—0,3 g glycerinphosphorsaures Calcium, Natriumbicarbonat bis zu leicht alkal. Rk., 1,5 g Glycerin, 100 ccm W., dem im Verhältnis von 1—2 zu 100 Nährlsg. folgende Aminosäuren zugefügt wurden: Glykokoll; ein Gemisch von Leucin (75%), Alanin (25%) und Spuren von Tyrosin; Tyrosin; Asparaginsäure; Arginin ClH; Lysin HCl; ein Gemisch von Monoaminosäuren mit Lysin und Ornithin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 349 bis 350. [13/8.*].) ROSA.

Beck, *Über einen Fruchtäther bildenden Mikrococcus* (*Mikrococcus esterificans*). Bei der praktischen Bedeutung, welche die in der Milch enthaltenen aromatischen, bezw. esterbildenden Bakterien besitzen, beschreibt Vf. den oben genannten Coccus, welchen er in Gemeinschaft mit säurefesten Stäbchen schon vor 10 Jahren in einer käuflichen Marktbutter gefunden hatte. Dieser in häufchenförmiger Anordnung dem Staphyloc. pyogenes aureus ähnlicher Mikrococcus entwickelt auf den gebräuchlichen Nährböden ein an Fruchtester erinnerndes Aroma, das nach einigen Tagen mehr in den dem frisch gebackenen Brot ähnlichen Geruch übergeht. Eigentümlich ist die B. eines orangefarbenen Farbstoffs auf Gelatine und Agar. Auf Milch wächst er ebenfalls unter B. des Fruchtesters, aber ohne Säuerung und Gerinnung hervorzurufen. Er bildet nicht Indol, Phenol und Nitrit; in zuckerhaltigen Nährböden entsteht keine CO_2, in peptonhaltigen Lsgg. kein H_2S. Der Coccus ist nicht tierpathogen. — Das Aroma ist in Ä., Chlf., CS_2 l.; es scheint in der Zellsubstanz und zwar im Kern des Bakteriums enthalten und an eine Fettsubstanz gebunden zu sein. Inwieweit der Coccus für die Herst. der Butter, sei es um deren Geschmack zu verbessern, sei es um deren Haltbarkeit zu erhöhen, Bedeutung gewinnen wird, müssen weitere Unterss. zeigen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **24**. 256—63. Berlin.) PROSKAUER.

M. Otto, *Über die Giftwirkung einiger Stämme von Aspergillus fumigatus und Penicillium glaucum nebst einigen Bemerkungen über Pellagra*. Es gelang, bei zwei Stämmen von Asperg. fumigatus italienischer Provenienz und Penicillium glaucum giftige Eigenschaften nachzuweisen. Mit A. liefsen sich die giftigen Substanzen ausziehen, die sowohl intraperitoneal als auch per os gegeben wirkten. Unwirksam waren die Extrakte in den Wintermonaten, gegen das Frühjahr stellte sich jedoch

die volle Giftigkeit wieder ein. Die Extrakte aus den giftig, intensiv jedoch diejenigen aus dem Mycel. — V cilliums zeigten auch die 12 hier isolierten eine mäfsige Wrkgg. der Extrakte gewisser italienischer Penicilliumar Bestätigung, konnten aber bei keiner der einheimisch werden. Dafs gerade die aus Pellagragegenden stamm cillien besonders heftige Gifte produzieren, macht eine ihnen u. der Pellagra wahrscheinlich. (Z. f. klin. Med. 5 Patholog. Inst. d. Univ.)

Medizinische Chemie.

Georg Rosenfeld, *Studien über Organverfettung. Untersuchungen über Muskelverfettung.* Nach Einw. v Ol. Pulegii fehlt (nach Unterss. am Hunde) eine Musk beiden letzten Körper den Fettgehalt des Herzmuskels v Anfangsbestandes, zunehmen lassen (vgl. S. 698). (Arch. 55. 344—73. 28/8. Breslau.)

F. Blum, *Über zwei Fälle von Pentosurie, nebst Un halten bei verschiedenen Ernährungsformen.* Bei dem ein lich ausgeschiedenen Pentosenmengen 1,27 und 1,11 g - Phloroglucidmethode bestimmt —, in dem 2. Falle 1,011— den angestellten Beobachtungen mufs — in Übereinstimm die konstitutionelle Pentosurie von der alimentären getre offenbar auf einer Anomalie des intermediären Stoffwech f. klin. Med. 59. 244—51. Frankfurt a/M.)

Wilhelm Hildebrandt, *Studien über Urobilinurie sur normalen und pathologischen Physiologie der Leber.* Z wendete Vf. das von ihm modifizierte SCHLESINGERsch weites Reagensglas zu $^2/_3$—$^3/_4$ aus gleichen Teilen von Zinkacetatlsg. in abs. A. 12—24 Stdn. stehen gelassen. (I vor dem Gebrauche gut um. Trüber Harn mufs ebenfa Reagens aufgeschüttelt werden.) Die über dem entstand Fl. wird dann auf Fluoreszenz untersucht. Für klinisch Urobilingehalt spektroskopisch auf Grund der Breite de *F* abschätzen. Für die Unters. der Exsudate u. Transsud Galle verfährt man in analoger Weise wie beim Urin, d die Unters. des Blutes nicht ohne weiteres anwendbar. D u. Bilirubin im Stuhl geschieht am besten nach der von A Sublimatprobe. — Das *Urobilinogen*, also die Substanz, di Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd) Rotfärbung mit streifen zwischen *D* und *E* gibt, ist in seinem V. streng s u. geht bei O-Aufnahme in letsteres über. Um eine sich zwischen der Gesamtmenge des Urobilinogens und dem E erzielen, mufs man die Probe nachträglich erhitzen. Die Farbe beurteilt werden; die spektroskopische Unters. ist Die *Hämapheinrk.*, also derjenigen Substanz, welche bei schen Probe das Auftreten eines braunen Ringes bedingt,

besonders grüne Ringe fehlen, kann nicht zum Nachweis von Gallenfarbstoffen dienen.

Vf. stellte Unterss. über das V. von Urobilin im gesunden, menschlichen Körper und bei den verschiedensten Erkrankungen an u. erörtert die Frage, ob Urobilin ein einheitlicher Stoff sei oder nicht. Diese Frage wird bejaht. Das Urobilinogen steht zum Urobilin im Verhältnis eines Chromogens. Man kann deshalb wohl von einer pathologisch vermehrten Urobilinausscheidung im Harn (Urobilinurie) sprechen, aber nicht von einer Ausscheidung pathologischen Urobilins. Sieht man das Bilirubin als alleinige Muttersubstanz des Urobilins an, so ergibt sich mit absoluter Gewifsheit, dafs die Reduktion von Bilirubin zu Urobilin nur im Darm, nicht in den anderen Geweben des Körpers stattfindet. Schliefslich erörtert Vf. die Frage, wo und wie die Resorption des Urobilins erfolgt. (Z. f. klin. Med. **59**. 351—441. Freiburg i/Br. Med. Klin.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Allain, *Über die konservierende Wirkung des Natrium- und Calciumchlorids auf medizinisches Wasserstoffsuperoxyd.* Aus den vom Vf. angestellten Verss. geht hervor, dafs sich das H_2O_2 in gelben Gläsern weit langsamer zers., als in weifsen u. blauen Gläsern, u. dafs, abgesehen von der Farbe des Glases, die Zers. eines medizinischen H_2O_2, welches 1% NaCl oder $CaCl_2$ gel. enthält, eine zehnmal langsamere ist, als die solcher H_2O_2-Proben, denen 0,1% H_3PO_4 oder H_2SO_4, bezw. 2—3% 95%ig. A. als Konservierungsmittel zugesetzt worden sind. Die beste Wrkg. wird durch Aufbewahrung in gelben Gläsern unter Zusatz von 1% NaCl erzielt. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 162—65. 16/8.) DÜSTERBEHN.

C. Bührer, *Die Sterilisation des Gummischleimes.* Die grofse Zersetzlichkeit des in der Kälte bereiteten Gummischleimes aus arabischem Gummi u. W. beruht auf der Ggw. einer Oxydase, die in allen Fällen durch ½ stdg. Erhitzen des Präparates im sd. Wasserbade zerstört wird. Die Sterilisation ruft zwar eine Trübung des klaren Schleimes hervor, doch kann dieselbe durch Filtrieren des sterilisierten, weniger zähflüssig gewordenen Präparates, wenn auch nicht aufgehoben, so doch gebessert werden. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 543. 18/8.) DÜSTERBEHN.

J. Katz, *Das Henselsche physiologische Salz Makrobion.* Aus dem Ergebnis der quantitativen Unters. des als hygienischer Speisezusatz empfohlenen Nährsalzes läfst sich folgende Vorschrift berechnen: NaCl = 33,50%; $MgSO_4 + 7H_2O$ = 9,25%; $Ca_3(PO_4)_2$ = 6,03%; MgO = 1,36%; KH_2PO_4 = 8,30%; $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ = 20,30%; $NaHCO_3$ = 2,55%; Kieselgur = 18,80%. (Pharm. Zeitung **51**. 758. 25/8. Leipzig. Lab. von WILLMAR SCHWABE.) FRANZ.

M. Takahashi, *Über Carbo animalis (Tierkohle).* Die gewöhnliche gepulverte Fleischkohle, erhält man, wenn man möglichst vom Fett befreites Fleisch mit zerkleinerten Kalbsknochen gemischt in einem bedeckten eisernen Gefäfse röstet, solange noch brennbare Dämpfe daraus hervortreten, u. nach dem Erkalten pulvert; sie ist fast oder vollständig totgebrannt. Röstet man aber zunächst getrocknetes Fleisch mit oder ohne Zusatz von zerkleinerten Knochen u. ohne Beachtung der sich entwickelnden Dämpfe nur so mäfsig, dafs das Pulver der erhaltenen Kohle wie das des Braunsteins aussieht, so erhält man ein aktives Prod., das noch zu Heilzwecken wirksame organische Substanzen enthält. — Die in Japan am meisten gebrauchte Kohle, Carbo animalis var. Trigonocephalis, die *Hanbikohle*, (von der japanischen

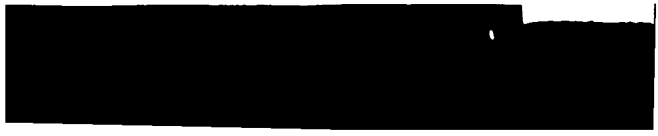
Giftschlange Haiti), gibt Rkk. des Pyrrols; ihre Be
Mineralsäuren, nicht aber mit organischen Säuren s
klare u. dunkelbraune alkoh. Auszug, vom Vf. *Miraculo*
mit Alkaloidreagenzien, er ist N-, buttersäure- und be
hauptsächlich aus esterartigen Körpern. (Pharm. Centr.

Analytische Chemie.

H. Hufs, *Eine Abänderung des Mayerschen Chl*
Aufhellen von Pflanzenstoffen für die mikroskopische
bringung zweier Hähne ist der App. praktischer gestal
gestattet die Regulierung des Gasstromes, mittels des s
zwischen dem Entwicklungsgefäfs und dem Säurebehi
wodurch die Beschickung des App. weniger lästig wird
stopfen des alten App. durch einen Gummistopfen er
bei den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf
Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 221—23. 15/8. Kiel.)

Klut, *Nachweis von Humussubstanzen im Wasser*
indirekt zu erbringen. Typische Rkk. dürften bis jetzt n
charakterisieren sich Wässer mit Humussubstanzen du
deutlich gelbe, ja gelbbraune Farbe, durch eigenartige
ruch, zumal beim Erwärmen auf 50—60°, durch faden,
und durch schwach bis ausgesprochen saure Rk. gegen
titative Best. läfst sich also nicht ausführen. Überhaup
die Gewichtsmenge der organischen Substanz in einem
Trotzdem ist diese für eingehendere Unterss. nötig, fern
oder schwer flüchtigen, organischen Substanzen mit K,
Best. des durch eine alkal. $KMnO_4$-Lsg. aus den N-halti
abspaltbaren NH_3, des Albuminoidammoniaks. (Pharm

S. F. Acree und **R. F. Brunel**, *Über eine neue M*
Normallösungen. Nach den üblichen Methoden zur *Da*
naue acidimetrische und alkalimetrische Bestst. ist es sc
deren Fehler weniger als 0,10% beträgt. Eine auf 0,
mit $BaCl_2$ keinen Nd. gibt und praktisch frei ist von C
auch in der besten käuflichen HCl enthaltenen Verunre
auf folgende Weise darstellen: Eine reine Literflasche
wasser nahezu gefüllt und mit einem einfach durchboh
schlossen, durch dessen Bohrung ein in eine lange Kapi
bis zum Boden der Flasche reichendes Glasrohr geführ
unter Anwendung einer gleichen Flasche als Gegengewi
gewogen. Dann wird trockenes HCl-Gas eingeleitet,
etwas mehr als ein Grammmolekül beträgt. Das HCl-
schmolzenem NH_4Cl und konz. H_2SO_4 entwickelt und d
haltende WETZELsche Waschflaschen geleitet. Vor der
Lsg. auf Zimmertemperatur abgekühlt sein. Es läfst
dafs genau die erforderliche Menge HCl eingeleitet w
trächtlich mehr eingeleitet worden ist, läfst sich die
Stärke bringen. Es wird dann mit W. bis zur Marke



noch nötige W. aus einer Bürette zugefügt. Die Methode ist ohne weiteres auch zur Darst. kleinerer Mengen Lösung von jeder gewünschten Stärke anwendbar. Ein weiteres Einstellen der Lsg. ist unnötig, da der Wägungsfehler und der durch den äufserst geringen Feuchtigkeitsgehalt des HCl-Gases bedingte Fehler weit geringer sind, als die Fehler bei den üblichen Titrationsmethoden. Auf die gleiche Weise lassen sich auch Normallsgg. aus anderen trockenen Gasen, wie HBr, HJ, H_2S, SO_2, in irgend einem Lösungsmittel darstellen. Vff. haben die Methode auch für die Darst. alkoh. HCl-Lsg. angewendet.

THOMSEN (Z. f. physik. Ch. 13. 398) hat versucht, die Atomgewichte von Wasserstoff u. Sauerstoff durch Messung der zur gegenseitigen Neutralisation notwendigen Gewichtsmengen HCl und NH_3 zu bestimmen, hat aber dabei Werte erhalten, die von den von anderen Autoren ermittelten abweichen. Vff. sind der Meinung, dafs dies auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt des von THOMSEN verwendeten HCl-Gases zurückzuführen sei, u. beabsichtigen, die Verss. THOMSENs unter Anwendung eines anderen Trocknungsverfahrens zu wiederholen.

Zur Best. der Stärke reiner HCl- und H_2SO_4-Lsgg. eignet sich besser als die AgCl-, bezw. $BaSO_4$-Methode das folgende Verf.: $NaHCO_3$ wird zweimal umkristallisiert und ist dann frei von Chloriden, Sulfaten und Silikaten. Ca. 4,12 g davon werden in einem hohen Becherglase, das mit einem in der Mitte durchbohrten Uhrglase bedeckt ist, mit der erforderlichen Menge der S. (Methylorange als Indikator) titriert. Für sehr genaue Beatst. mufs CO_2 im Vakuum entfernt werden. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die schwache Rosafärbung der Lsg. nach einigem Stehen im Vakuum unverändert bleibt. Die Lösung wird in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand auf helle Rotglut erhitzt, bis das Gewicht des NaCl, bezw. Na_2SO_4 konstant ist. Eine gleiche Platinschale wird als Tara benutzt. Aus dem Gewichte der erhaltenen Salze und dem Volumen oder Gewicht der angewandten Säure wird die Stärke der Säure berechnet. Die Fehler betragen insgesamt nicht mehr als 0,05%, und zwar übersteigt der Titrationsfehler nicht 0,02 und der Wägungsfehler nicht 0,01%. Die Methode kann bei allen SS. angewendet werden, deren Na-Salz getrocknet und genau gewogen werden kann. Bei schwächeren SS. ist der Titrationsfehler gröfser. In entsprechender Weise kann die Stärke reiner NaOH- oder KOH-Lsg. durch Eindampfen einer genau bestimmten Menge (ca. 50 ccm) mit reiner HCl bestimmt werden. Die unbekannten Stärken einer Säure- und Alkalilsg. können gleichzeitig bestimmt werden durch Neutralisation von 50 ccm der Säurelsg. mit der Alkalilsg. und Wägung des entstandenen Salzes. Das Gewicht des trockenen Salzes und die Volumina der Säure- u. Alkalilsg. liefern alle notwendigen Daten. Die Lsgg. von S. und Alkali müssen frei sein von merkbaren Mengen von Silikaten, Chloriden, Sulfaten oder anderen Verunreinigungen.

Vff. berichten sodann über Verss. von **G. H. Shadinger**, aus denen hervorgeht, dafs *Methylorange* empfindlicher gegen CO_2 ist, als allgemein angenommen wird. (Amer. Chem. J. **36**. 117—23. Aug. [1/5.] JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

W. E. Mathewson und **J. W. Calvin**, *Eine Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd, Ferrosalzen und anderen reduzierenden Agensien.* Auf der Tatsache, dafs l. Titanverbb. mit H_2O_2 eine tiefgelbe Verb. geben, beruhen bekannte Proben zum qualitativen Nachweis beider Substanzen, sowie die WELLERsche kolorimetrische Methode zur Best. von Titan (Z. f. anal. Ch. **23**. 410). Die entstandene tiefgelbe Verb., die gewöhnlich als Titantrioxyd oder eine entsprechende S. angesehen wird, wird durch reduzierende Agenzien sofort zers. Es erschien deshalb den Verfassern möglich, reduzierende Agenzien durch Titration mit eingestellter H_2O_2-Lsg. zu bestimmen, wenn ein Titansalz als Indikator verwendet wird. Verss.

dieser Annahme.

Beim Ferroammoniumsulfat wurden gut übe halten, als in folgender Weise verfahren wurde: Zu schwankende Mengen $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ u. ca. die gl wurden mit 5 ccm Phosphorsäure versetzt (um die Lsg 50 ccm gebracht. Dann wurden 5 ccm einer Titanlö sofort mit ca. 0,15-n. H_2O_2-Lsg. bis zu deutlich wahrne Die Titanlsg. wurde dargestellt durch Schmelzen von Menge $KHSO_4$, Auflösen der erkalteten Schmelze in 1 Die für 1 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ verbrauchten Mengen 7 Verss. zwischen 16,01 und 16,26 ccm. Mit Hilfe die die Stärke von Wasserstoffsuperoxydlsgg. besti die zu untersuchende H_2O_2-Lsg. so weit, dafs ihre Stär löst ca. 2 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und einige g $(NH_4)_2S$ Phosphorsäure u. Titanlsg. hinzu und titriert mit der deren Stärke auf diese Weise als 0,1498-n. ermittelt Titration mit $KMnO_4$ eine Stärke von 0,1507-n. In An liche H_2O_2-Lsg. verwendet wurde, die, wie Smith (Cl hat, infolge der Ggw. organischer Substanzen bei der T Resultate gibt, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Bei den Verss. mit Natriumnitrit wurden ca. 0 Die Resultate sind übereinstimmend etwas zu hoch, we Endpunktes sehr langsam verläuft. Wahrscheinlich kön erhalten werden, wenn eine gegen $NaNO_2$ eingestellte (Amer. Chem. J. **36**. 113—17. Aug. Kansas State. Agr.

V. Hassreidter, *Bestimmung des Schwefels, der Blenden enthalten ist* (cf. Z. f. angew. Ch. **19**. 137; C. tersuchen, ob beim Auslaugen der gerösteten Blenden n entsteht, hat der Vf. völlig extrahierte Blende mit eine der Kälte zusammenstehen lassen. Durch Analyse der 2 lust an $ZnSO_4$ festgestellt werden, der wohl durch B. werden mufs. Allerdings ist die Differenz so gering, da deutung nicht zukommt. (Bull. de la Soc. chim. de Be

Louis Meunier, *Über die Bestimmung der Schwefe* einer früheren Arbeit (Collegium **1906**. 15; C. **1906**. I. 7 bei der Methode von Balland und Maljean ein Teil Einäschern des Leders entgeht. Die durch keine Vers Coundler (Collegium **1906**. 26), dafs die vom Vf. mehr Leuchtgas, bezw. auch im Laboratorium vorhandene S-V wird dadurch hinfällig, dafs nicht einmal reiner O, gesch Luft die S-Verbb. der Haut zu oxydieren vermag, u. daß sche Methode eben zu niedrige Resultate liefert. Vers bessern durch Anwendung eines Gemisches von Alkali dation des Leders, oder sie durch die Methode von Ni verschiedenen Modifikationen zu ersetzen, ergaben kei Dagegen empfiehlt es sich, das mit Alkali (3% K_2CO_3- getrocknete Leder in der Mahlerschen Bombe mit O un zu verbrennen. Bei vollkommener Verbrennung, die bei e dauert, erhält man nach dem Filtrieren eine völlig farb

dampft, mit schwach HCl-haltigem W. aufnimmt und dann mit $BaCl_2$ fällt. Man erhält so die im trocknen Leder enthaltene Menge SO_3. Zur Best. der H_2SO_4 der neutralen Sulfate, die durch das W. und die Gerbstoffe der Haut zugeführt worden, benutzt man eine Probe Leder, die schon zur Best. der Feuchtigkeit gedient hat. Man verascht direkt ohne Alkalizusatz bei möglichst niedriger Temperatur und bestimmt im Filtrat der mit HCl aufgenommenen Asche die H_2SO_4. (Collegium **1906**. 296—300. 25/8. [31/7.].) ROTH-Cöthen.

P. Grélot, *Über die Maskierung von Jod in Gegenwart zuckerartiger Substanzen.* Rohrzucker, Glucose, Laktose u. arabischer Gummi absorbieren wechselnde Mengen von Jod, je nach der Konzentration der Lsg., der Dauer der Einw. und der Versuchstemperatur. Das maskierte Jod geht zunächst in HJ über, solange noch freies Jod vorhanden ist; später verschwindet auch die HJ, um einer noch nicht näher untersuchten Jodverb. Platz zu machen, aus welcher übrigens das Jod mit der gleichen Leichtigkeit in Freiheit gesetzt werden kann, wie aus den l. Jodiden. Ein Jodsirup wird also, selbst wenn er kein Tannin enthält, immer ärmer an freiem Jod werden. Die volumetrische Best. des Gesamtjods (J + HJ) ist so lange ausführbar, als noch freies Jod vorhanden ist, andernfalls muſs das Jod gravimetrisch bestimmt werden. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 154—61. 16/8. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

A. Siemens, *Untersuchungen über roten Phosphor.* (Vgl. auch Chem.-Ztg. **30**. 263; C. **1906**. I. 1480.) Die MITSCHERLICHsche *Probe* kann nicht eindeutig zum Nachweis von nur in geringen Mengen im roten Phosphor enthaltenem gelben Phosphor dienen, wenn auch betont werden muſs, daſs die allergeringsten Spuren gelben Phosphors wahrscheinlich ein viel andauernderes Leuchten (ohne Zuführung von Luft in den App.) liefern, als der feinst verteilte rote Phosphor. Dadurch wird aber die Brauchbarkeit der Probe in den forensischen Fällen nicht beeinträchtigt. Es gibt überhaupt keine chemische Rk., die lediglich dem gelben Phosphor zukäme, die also der rote nicht lieferte. Der Unterschied zwischen rotem und gelbem Phosphor in ihrem chemischen Verhalten besteht darin, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit des ersteren geringer ist, als die des letzteren. Die Verss. von JUNGFLEISCH über die Ursache des Leuchtens des Phosphors durch B. eines flüchtigen niederen Phosphoroxyds (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 444; C. **1905**. I. 851) wurden bestätigt.

Zur *Prüfung des roten Handelsphosphors auf beigemengten gelben Phosphor* eignet sich folgendes Verf.: 5 g roter Handelsphosphor werden am Rückfluſskühler im sd. Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang mit 150 ccm Bzl. ausgezogen. Nach dem Erkalten der von dem roten Phosphor abfiltrierten Lsg. wird zu 1 ccm derselben im Reagensrohr 1 ccm ammoniakal. Silberlsg. (1,7 g $AgNO_3$ in 100 ccm n. NH_3-Lsg., D. 0,992) zugefügt und nach kräftigem Umschütteln der Lsgg. geprüft, ob eine Färbung eingetreten ist. Rote, von gelbem Phosphor freie Präparate geben bei dieser Probe schwache Gelbfärbung; stärkere Färbungen wurden nur bei vereinzelten Handelssorten beobachtet. Diese sind rötlich u. dunkelbraun, oder es bildet sich ein Nd., wenn gelber Phosphor gegenwärtig ist. Nur die während der ersten $^1/_2$ Stde. eintretende Rk. kann als maſsgebend erachtet werden, da die Mischungen auch bei Anwesenheit von gelbem Phosphor nachdunkeln, wenn sie länger stehen. Die stärkste Rk., die bei Unters. von Handelsprodd. auftrat, entsprach, bei vergleichenden Prüfungen mit verschiedenen Konzentrationen und Metallsalzlsgg., mittels der $AgNO_3$-Rk. einem Gehalt von 0,01 mg gelbem Phosphor in 1 ccm der Bzl.-Lsg. Die Methode ist demnach unempfindlicher wie die MITSCHERLICHsche, und zwar um die

150 ccm Lösungsmittel 1,5 mg Phosphor gel. worden, e
rotem Phosphor. Diese Menge dürfte als die zulässige
bis zu welcher Handelsphosphor l. Phosphor enthalten d
der Verschiedenheit der Eigenlöslichkeit des roten Phos

Aus den von ROOZEBOOM über die Phasen des Phos
tungen folgt, daſs die mehrfach vertretene Ansicht, der
sich durch Erschütterung in gelben um, unhal
gewiesen, daſs der rote Phosphor durch Erschütterung u
feineren Verteilungszustand übergeführt wird, und da
Phosphor löslicher und reaktionsfähiger als der urspri
Daſs der rote Phosphor beim Schütteln nur in fein ve
Phosphor übergeht, ergibt sich daraus, daſs die Erzeugu
teils nicht durch die Schwere der Verreibungskörper (gr
durch ihre Scharfkantigkeit (Granaten) begünstigt wird, d
ton heller wird und sich dem des hellroten Phosphors n
falls nur einen roten Phosphor von sehr feiner Verte
ist festgestellt worden, daſs der aus dem geschüttelten
gegangene Anteil sich bei anhaltender Berührung mit
teilweise wieder ausscheidet, was bei Lsgg. mit gelbe
ist, daſs das Potential des roten Phosphors in Aceton d
höht wird, aber bei weitem nicht das Potential des gelb
endlich, daſs Lsgg. von gelbem und fein verteiltem, ro
ihrem Verhalten gegen HNO_3 und beim Verdunsten
Versetzt man eine mit rotem Phosphor gesättigte Benz
erwärmt bis zur Verdampfung des Bzl., so entsteht ein
Königswasser swl. und phosphorhaltig ist. In der al
molybdänsaurem Ammonium keine P_2O_5-Rk. auf; NH
Färbung, mit Magnesiagemisch entsteht darin kein N
unter gleichen Bedingungen ein anderes Verhalten, inde
bildet, und in der Lsg. P_2O_5 nachzuweisen ist. Die be
von rotem Phosphor in Bzl. mit HNO_3 und darauffolgen
auftretende Gelbfärbung wird anscheinend durch die Gg
gerufen. — Im Vakuum verflüchtet sich der gelbe Ph
Hinterlassung einer zähen, gelben, unangenehm riechend
mit rotem Phosphor geimpft, unter Einw. des Lichtes
mählich umwandelt. — Roter Phosphor verhält sich bei
Lösung im Vakuum davon ganz verschieden. (Arbb. I
Berlin.)

E. Guerry und **E. Toussaint**, *Untersuchungen üb
Anwendung der citro-mechanischen Bestimmungsmethode
türlichen Phosphaten und in Thomasschlacken.* Bei de
natürlichen Phosphaten und Schlacken fanden die Vff.
Citratmethode oft höhere Werte für Phosphorsäure a
Ammoniummolybdats als Fällungsmittel und konnten
ersteren Falle SiO_2 in den Nd. gegangen war. Beson
dass die Unterss. der SiO_2-reichen Schlacken viel häufig
gaben, als die der Phosphate, obwohl bei der Behand
mehr l. SiO_2 abgaben, als diese. Die Erklärung dieser
in den Wrkgg. etwa vorhandenen Fluorwasserstoffs od
zwei grofsen Versuchsreihen studiert wurden. In beid

so dafs sie sich mit der für die analytische Anwendung ihrer Erfahrungen notwendigen Ausarbeitung und einigen theoretischen Hinweisen begnügen. — Ist in der zu untersuchenden Substanz ein Fluorid enthalten, so wird dieses durch das einwirkende Königswasser zers., u. die freiwerdende HF löst eine entsprechende Menge SiO_2 auf, welche durch Zusatz von NH_3 und Ammoniumcitrat wieder gefällt werden müfste. Das trifft hier nun aber nicht zu, denn immer nur die SiO_2, die als solche in Lsg. gegangen ist, wird niedergeschlagen, was daraus hervorgeht, dafs durch allmählich vermehrten Zusatz von Fluorid zur stark sauren Lsg. die Menge der fällbaren SiO_2 entsprechend abnimmt; die Fällung bleibt ganz aus, wenn so viel HF vorhanden ist, dafs die ganze SiO_2 in Kieselfluorwasserstoffsäure umgewandelt ist. Hieraus folgt, dafs H_2SiF_6 bei Ggw. von Citronensäure in NH_3-Lsg. durch NH_4-Salze nicht zers. wird. Diese Beobachtung läfst sich analytisch nur schlecht ausnutzen, da ein weiterer Überschufs von HF auch die Fällung der Phosphorsäure durch Mg-Gemisch unvollständig werden läfst. — Die Wrkg. des Fe ist besonders bei den Schlacken beobachtet worden; sie erstreckt sich sowohl auf die SiO_2 selbst, wie auch auf die H_2SiF_6. Quantitative Verss. ergaben, dafs Ferrisalz unter den Bedingungen der Citratmethode SiO_2 in einer Menge in Lsg. zu halten vermag, welche durch die Formel $Fe_4(SiO_4)_3$ ausgedrückt werden kann, was bemerkenswert erscheint, da doch die Existenz dieses Salzes nicht angenommen werden kann. Theoretisch interessant ist, dafs hier gerade das dreiwertige Fe die doch wohl kolloidal gelöste Kieselsäure vor der Fällung schützt, während sonst die Erfahrung lehrt, dafs die Fällbarkeit der SiO_2 mit der Valenz des einwirkenden Metalls zunimmt. Da hier nun ein Überschufs von Fe eine Störung der Fällung der Phosphorsäure nicht herbeiführt, so kann man durch Zusatz von $FeCl_3$ die Abscheidung der SiO_2 durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 ersparen, die sonst bei der Anwendung der Citratmethode unbedingt erforderlich wäre. Die Vff. empfehlen folgende Vorschrift: 2,5 g Substanz werden mit 100 ccm H_2O und 50 ccm Königswasser $^1/_2$ Stde. lang gekocht. Man füllt auf 250 ccm auf und setzt zu 25 ccm der so gewonnenen Lsg. 25 ccm einer 0,33%ig. $FeCl_3$-Lsg., 50 ccm H_2O, 30 ccm Citrat (enthaltend 10 g Citronensäure) und 15 ccm NH_3 (D. 0,91). Schliefslich werden tropfenweise 50 ccm Magnesiagemisch unter ständigem Schütteln in der Maschine dazugegeben u. der Nd. in bekannter Weise behandelt. Soll hiernach auch die in Citronensäure lösl. Phosphorsäure bestimmt werden, so mufs zuvor der H_2S durch Oxydation mit HNO_3 zerstört werden. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 167—203. 25/6. Lüttich. Staatl. Anal. Lab.) FRANZ.

R. Pajetta, *Bemerkungen zu einer quantitativen Bestimmungsmethode von Kalium.* Bei einer Prüfung der von TARUGI vorgeschlagenen Methode (Gaz. chim. ital. **34**. I. 324; C. **1904**. II. 366) zur K-Best. fand Vf. durchweg höhere Löslichkeitskoeffizienten, als TARUGI für die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ in reinem W., bezw. in $Na_2SO_4(K_2SO_4)$-Lsgg. angegeben hat. Die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ oder besser $X_2S_2O_8$ (X = Na und K) wird entgegen TARUGI durch die Ggw. von Na_2SO_4 bemerkenswert vermehrt, durch die Ggw. von K_2SO_4 dagegen vermindert. Da nun selbst im einfachsten Falle, nämlich bei Best. von K in K_2SO_4, sich notwendigerweise Na_2SO_4 als Reaktionsprod. bildet, so wird man wohl der Methode von TARUGI kein Vertrauen schenken können. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 150—56. 13/8. 1906. [7/12. 1905.] Padua. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. Kinder, *Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit*

Permanganat. Im Ref. S. 820 muls der letzte Satz h
braucht Vf. neben metallischem Eisen ein möglichst re

A. Deckers, *Über den Einfluß des freien Ammoni auf die Titration des Zinks nach Schaffner.* Ammoniun moniakalischer Lsg. zersetzen Na_2S unter Freimachun dieser Rk. ist proportional der Menge der anwesenden Bedingungen wird frisch gefälltes ZnS um so stärker z ist. Die Wrkg. der Salze ist aber größer als die des N also eine größere Menge von NH_4-Salzen und NH_3 ein Na_2S-Lsg. herbeiführen. Zur richtigen Anwendung die es daher notwendig, daß die zu untersuchenden Lsgg. Salz und NH_3 enthalten wie die Lsg., die zur Titer wesentlicher Überschuß an NH_4-Salzen vermieden wi de Belgique **20**. 164—67. 25/6.)

Adolf Kwisda, *Einige Bemerkungen über die Uffeln* Der Vf. zeigt, daß diese Rk. eine Ferrisalzrk. ist, d fremde Stoffe (HCl, Phenol, Salicylsäure) herabgesetzt w geben auch andere Oxy- und zweibasische SS. diese Rk 431—32. 18/8.)

E. Feder, *Quantitative Bestimmung der Pikrinsä* sich unter Benutzung ihrer starken sauren Eigenschafter phtaleïn als Indikator oder jodometrisch durch die E und KJO_3 mit darauffolgender Titration des J bestim Genußm. **12**. 216. 15/8. Aachen. Städt. Chem. Unters.-A

H. Haupt, *Zur Fettbestimmung in Milchpulvern un* empfiehlt zur Unters. dieser Waren das von RÖHRIG (Z. **9**. 531; C. **1905**. I. 1734) verbesserte GOTTLIEB-RÖSE Unters. Nahr.-Genußm. **12**. 217—21. 15/8. [9/6.] Bautzen

H. Thoms u. **G. Fendler**, *Zur Leinöluntersuchung.* gegen NIEGEMANN gerichteter Ausführungen (Chem.-Z 1072) werden Unterss. über den Gehalt des Leinöles an durch welche die früheren Darlegungen der Vff. bestätig 832. 29/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

Constantin Kollo, *Über die Säurebestimmung im E* schen Kalklsg. läßt sich der Harn direkt titrieren un Empfindlichkeit angeben. Versetzt man klar filtrierten H bis sämtliche freie im Harn befindlichen SS. und das N sind, so bedingt ein noch so geringer Überschuß von phosphat herrührende Trübung. Die auftretende Trübu Rk.; die Kalklsg. wirkt sowohl als Titerlsg., wie auch a lsg. dient ein auf Phosphorsäure genau eingestelltes Kalk als P_2O_5 ausgedrückt. Bei der Einstellung der Phosphor Jodeosin in äth. Lsg. als Indikator (vgl. C. GLÜCKSMAN 773; C. **1902**. II. 476) eine größere Genauigkeit als P orange. (Pharm. Post **39**. 549—51. 2/9. Bukarest.)

Erich Müller, *Zur Gerbstoffanalyse.* Vf. fordert

dem noch 2 Analysen als genügend übereinstimmend gelten und zur B. von Durchschnittszahlen für Analysenatteste dienen können, ist eine Differenz im Gerbstoffgehalt von 0,6% für flüssige und 1,5% für feste Extrakte anzunehmen. (Collegium 1906. 295—96. 25/8. Benrath.) ROTH Cöthen.

R. Zaloziecki u. H. Klarfeld, *Bestimmung der Korrekturen für die spezifischen Gewichte und der Ausdehnungskoeffizienten des Boryslawer und Tustanowicer Rohöles.* In der Praxis pflegt man für alle möglichen Petroleumprodd., ob roh oder raffiniert, leicht oder schwer, eine Korrektur für die D. mit 0,0008 pro 1° anzusetzen, was wissenschaftlich durchaus nicht begründet ist. Vff. geben einen Überblick über die Literatur, die wohl zu dieser Durchschnittszahl geführt, und weisen auf die von ZALOZIECKI bereits früher hervorgehobene Tatsache hin, daſs z. B. Boryslawer Rohöl bei niedrigeren Temperaturen eine weit beträchtlichere Dichteänderung aufweist als bei höheren Temperaturen, was auf seinen hohen *Paraffingehalt* zurückzuführen ist. Vff. haben diese Unterss. aufgenommen und D.D. von Boryslawer und Tustanowicer Rohöl mittels eines SPRENGELschen Pyknometers bei verschiedenen Temperaturen (von —0,5 bis +40°) bestimmt. Aus den Differenzen der D.D. berechnen sich für a) Boryslawer und b) Tustanowicer Rohöl folgende Korrekturen: 1. für 0—12° durchschnittlich bei a) zu 0,00094 und b) zu 0,00097, sowie 2. über 12° bei a) 0,0008 und b) 0,00073. Die normale Ausdehnung tritt bei a) über 35° und bei b) über 25° ein, doch sollte man auch bei weniger genauen Berechnungen, wenn man auf das verschiedene Verhalten der Rohöle bei verschiedenen Temperaturen keine Rücksicht nimmt, statt der gewöhnlichen Korrektur von 0,0008 eine solche von 0,00086, bezw. 0,0009 anbringen. Als Ausdehnungskoeffizienten berechnen sich, die D. im Durchschnitt für a) zu 0,85 und für b) zu 0,86 angesetzt, 1) für 0—12° bei a) zu 0,001109 und für b) zu 0,001124, und 2. über 12° bei a) zu 0,000914 und b) zu 0,000848. Abgerundet würde sich für beide Rohöle als durchschnittlicher Ausdehnungskoeffizient die Zahl 0,001 ergeben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 213—16. Sept.) ROTH-Cöthen.

H. Kühne u. H. Maass, *Anwendung der Dialyse bei toxikologischen und pharmaceutischen Untersuchungen.* Vff. zeigen, daſs es möglich ist, As und Hg in toxikologischen Fällen dadurch quantitativ zu bestimmen, daſs man die organische Substanz einmal durch HCl + $KClO_3$ oder durch rauchende HNO_3 + H_2SO_4 zerstört und die Zersetzungsflüssigkeit in Pergamentcylindern gegen W. dialysiert. Ebenso scheint die Dialyse gute Resultate bei der quantitativen Best. der Alkaloide und der Wertbest. der Drogen zu liefern. (Pharm. Zeitung 51. 746—47. 22/8.) DÜSTERBEHN.

Albert Bergé, *Neues Reagens auf Holzstoff.* Das Reagens besteht aus 0,2 g *Paranitranilin*, 20 g konz. H_2SO_4 und 80 g H_2O und färbt Papier, das Holzstoff enthält, orange bis ziegelrot; es ist sehr beständig. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 158—59. 25/6.) FRANZ.

Technische Chemie.

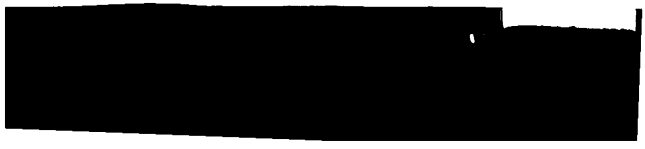
W. Hempel (nach Verss. von **Oskar Heymann**), *Über den Nachweis des Stickoxydulgases in den Bleikammergasen.* Bei Laboratoriumsverss. über die maximale Ausbeute an Schwefelsäure in Bleikammern wurde das überraschende Resultat gefunden, daſs sich verhältnismäſsig schnell beträchtliche Quantitäten von Stickoxydul bildeten. Allerdings unterschieden sich die Versuchsbedingungen von den

technischen Verhältnissen dadurch, daſs die zur B. der dampfmenge von vornherein der Kammer zugeführt zunehmen, daſs sich auch in der Praxis in den Ble von N_2O bilden. Der analytische Nachweis kleiner Gas daſs man das zu untersuchende groſse Gasvolumen s kühlt, daſs sich das aufzufindende Gas kondensiert. kondensierte Gas ab, erwärmt das Gefäſs und analy Anreicherung auf die übliche Weise. N_2O kann dur bestimmt werden, die eintritt, wenn man in seiner Gg zur Explosion bringt, da es hierdurch quantitativ z struieren nach diesem Prinzip einen geeigneten App., d wird, und untersuchen mit ihm die Abgase der Bleik säurefabriken. Sie finden stets N_2O, im Mittel etwa 0, scheinlich gemacht, daſs der gröſste Teil des Stickstoc durch die B. von N_2O verursacht wird. (Z. f. Elektroc Dresden. Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesell

Rudolf Vondráček, *Über sulfatisierende Röstung* Grund theoretischer und praktischer Ermittlungen (sp Erfahrungen und wissenschaftlicher Ableitungen kommt *B. der Sulfate* notwendig ist: 1. überschüssige Luft, 2. substanzen u. gleichzeitig günstige Temperatur für den Anwesenheit von Metalloxyden, sowie günstige Temper Diese drei Bedingungen sollen in der Richtung der G folgen. Die beim Rösten sich bildenden Gase müssen v mit dem schon gerösteten, katalysierend wirkenden Mat Die Temperatur darf eine gewisse Grenze nicht überschr wo es sich um sehr beständige Sulfate handelt, kann d in eine zusammenfallen: das entstehende SO_3 wird sof stanz absorbiert. Alles, was gegen eine schnelle Tempera die Entstehung der Sulfate. In erster Reihe ist es das G kapazität eine beträchtliche Wärmemenge absorbiert, dan und Hydratwasser. Auch Carbonate verbrauchen zu Wärmemenge. Luftfeuchtigkeit wirkt zur Sulfatisierung auch in der Kühlung des Feuerungsraumes durch den U kapazitäten von Luft und Wasserdampf. — Will man d meiden, so muſs man einen Überschuſs von Luft vermeid Luft in den Ofen hinein, als für die Verbrennung der B der Erze erforderlich ist, bringt den O in Berührung mit und beschränkt die Phase der Sulfatbildung auf ein Mini Gemisch von Chalkopyrit, Argentit und Quarz gibt Vf. fatisation und Verarbeitung der Laugen an. (Österr. Z. 25/8. Prag. Böhm. techn. Hochsch.)

A. Trillat, *Über die Anwesenheit von Formaldeh Karamelisierung. Erklärung daraus hervorgehender Ta* Paris [3] **35**. 681—85. 5/8. — C. **1906**. I. 1193.)

Oswald Silberrad u. **William Slessor Simpson**, *und Kugeln, die kürzlich in Durham Castle entdeckt und sind.* Die Kugeln hatten entweder 1,5 cm oder 1,8 cm D zu 99,17% aus Blei. Auſserdem enthielten sie etwa



dort üblichen Schwarzpulvers, unterscheidet sich aber von dem damals dort üblichen, ist also wahrscheinlich preufsischen Ursprungs. Es war ein einfaches Gemisch der gepulverten Bestandteile ohne Körnung. Die Zus. war: KNO_3 73,99%, C 14,71%, S 9,98%, H_2O 1,10%. Wegen der übrigen Daten mufs auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 172—73. 29/6.) POSNER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 5b. Nr. 174898 vom 22/3. 1905. [13/9. 1906].

Karl Endrifs, Stuttgart, *Verfahren zur Gewinnung von Steinöl aus bituminösem, anstehendem Gestein.* Bisher hat man aus bitumenreichem Gestein *Steinöl* nur durch Erhitzen des Gesteins in besonderen Anlagen gewonnen; bei bitumenarmem Gestein lohnt dies nicht, und soll nun die Gewinnung von Steinöl aus solchem Gestein im anstehenden Gebirge selbst dadurch betrieben werden, dafs das anstehende Gestein mittels Brennstoffe od. dgl. erwärmt wird, so dafs das Steinöl abdestilliert. Dies geschieht in der Weise, dafs vom Tage aus nach der Lagerstätte des bituminösen Gesteins Stollen, Schächte, Bohrlöcher od. dgl. vorgetrieben u. dann teilweise mit brennbaren Stoffen gefüllt werden, welche zur Entzündung gebracht werden, so dafs das ganze bituminöse Gebirge erwärmt wird. Zum Ableiten des Öles werden Rinnen oder Leitungen eingebaut, während zur Verhinderung des Entweichens der Zersetzungsprodd. in die Luft die bituminöse Lagerstätte mit gasundurchlässigen Stoffen, soweit sie nicht von Natur aus mit solchen überlagert ist, überdeckt wird.

Kl. 10a. Nr. 175433 vom 22/10. 1904. [3/9. 1906].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von Koks unter Verwendung von metalloxydhaltigen Stoffen.* Der bekannte Zusatz von Metalloxyden, insbesondere *Flugstaub der Gichtgase*, extrahiertem *Kiesabbrand*, *purple ore*, zu der zu verkokenden Kohle bedingt infolge des hohen Eisenoxydgehaltes der genannten Stoffe einen starken Verlust an *Ammoniak;* um dies zu verhindern, werden nunmehr die Metalloxyde vorher vollständig zu *Metallschwamm* reduziert.

Kl. 12i. Nr. 174324 vom 29/11. 1905. [8/9. 1906].

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffs aus Wassergas.* Das im Grofsbetriebe gewonnene Wassergas stellt ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd neben etwas Kohlensäure und Stickstoff und geringen Mengen schwerer u. gesättigter KW-stoffe dar. Um daraus den Wasserstoff durch Absorption der übrigen Bestandteile zu isolieren, wird es in möglichst trockenem Zustande bei etwa 300° über *Calciumcarbid* geleitet. Das Calciumcarbid kann rein oder im Gemenge mit anderen Carbiden oder anderen inerten, bezw. die Absorption fördernden, bezw. die Absorptionstemperatur herabsetzenden Stoffen gemengt sein. Beim Überleiten von Wassergas über so erhitztes Carbid findet eine Absorption sämtlicher Beimengungen des Wasserstoffs statt. Es bildet, wie bekannt, *Kohlenoxyd*, bezw. *Kohlensäure* mit dem Carbid Kalk, bezw. kohlensauren Kalk u. Kohlenstoff (Patentschrift 112416; vgl. C. **1900**. II. 827). Der *Stickstoff* wird bekanntlich ebenfalls durch Carbid absorbiert. Die schweren, bezw. gesättigten

Kohlenstoffe werden beim Hindurchströmen über das erhi
spaltung von Kohlenstoff zersetzt. Als Endprod. erh
Wasserstoff. Um an Carbid zu sparen, kann man
Kohlenoxyd durch Absorptionsmittel, wie Kalk, bezw
neutral oder alkalisch), vorher ganz oder zum Teil a
und auf diese Weise zunächst ein wasserstoffreiches
wie oben angegeben, der Einw. von Carbid unterworf
der Kupferchlorürlsg. erfolgt zweckmäfsig dadurch, d
gung mit Kohlenoxyd in bekannter Weise der Einw
Dabei wird das in der Kupferchlorürlsg. gelöste Kol
licher Temperatur aus der Lsg. entfernt und kann
besonders gewonnen werden, während die Kupferchlo
trieb gelangt.

Kl. 12i. Nr. 174555 vom 22/5. 1904.

Alfred Vogelsang, Dresden-A., *Elektrolytischer Bleichlauge.* Der App. besteht in einem oben offenen E
Elektrodenzellen teilenden Zwischenwänden aus nich
zugleich als Träger für die aus Platinfolien bestehen
eine Reinigung der Elektrodenzellen von oben durch E
standes ohne Verletzung des Elektrodenmaterials vorne
den Platinfolien im wesentlichen horizontal verlaufende
flächen überragende Stäbe, Leisten oder dergleichen
mit doppelpoligen, durch die nichtleitenden Scheidewän
troden aus Platinblech betrieben, so sind die überragen
zwischen den einzelnen in einem Träger befestigten P

Kl. 12i. Nr. 174564 vom 23/7. 1902.

Initiativ-Komitee für die Herstellung von stic
Freiburg, Schweiz, *Elektrische Stromverteilungsanlage stoffverbindungen aus Gasgemischen.* Um eine möglich
stoffverbindungen bei mit Wechselströmen arbeitenden
ist nicht nur eine bestimmte hohe Frequenz der elektri
aufserdem eine geringe Stromstärke u. eine sehr hohe
der neuen Stromverteilungsanlage wird dies nun dadurc
demselben Induktionsstromkreis mehrere Entladungsst
parallel eingeschaltet sind, mit deren jeder in Serie
Drosselspule geschaltet sind.

Dabei kann je eine Gruppe von Entladungsstrecke
satoren und kleinen Drosselspulen an eine gemeinsame
werden, welche durch ihren grofsen induktiven Widen
Oszillationen hoher Frequenz, welche in den durch
nebst zugehörigen Kondensatoren u. kleinen Drosselspu
kreisen entstehen, sich aufserhalb der letzteren fortpfla

Kl. 12i. Nr. 174736 vom 8/9. 1903.

Otto Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur K petersäure.* Bei der Entwässerung verd. Salpetersäure
Schwefelsäure bietet die Regeneration der konz. Schwefe
verd. S. Schwierigkeiten, da die Schwefelsäure bekann
60° Bé. hinaus nicht mehr reines W., sondern Säured
der Konzentration abgibt; dazu sind bei derartigen Kon

oder Porzellangefäße anwendbar. Beides erschwert und verteuert das Wiedereindampfen der Schwefelsäure so sehr, daß die Herst. kons. Salpetersäure aus verd. auf dem angegebenen Wege für den Fabrikbetrieb nicht in Frage kommen kann.

Diese Schwierigkeiten werden nun durch den Ersatz der Schwefelsäure durch die in gleicher Weise bereits zur Konzentration verd. Essigsäure benutzten *Polysulfate der Alkalien*, z. B. $NaHSO_4$, H_2SO_4 oder $Na_2S_2O_7$, H_2SO_4 etc. (Pat. 130439, vgl. C. **1902**. I. 1138) vermieden, welche in derselben Weise, wie die Schwefelsäure selbst, der verd. Salpetersäure ihr W. entziehen und sich später wieder nahezu vollkommen entwässern lassen, ohne Schwefelsäuredämpfe abzugeben. Dazu kann die Entwässerung in gußeisernen Gefäßen stattfinden, ohne daß dieselben erheblich angegriffen werden.

Kl. 12i. Nr. 174737 vom 27/11. 1903. [7/9. 1906].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von Alkalinitriten aus den entsprechenden Nitraten.* Während die kathodische Reduktion der Nitrate zu Nitriten, bezw. derjenige mittels kathodisch erhaltenen Alkalimetallamalgams zu technisch brauchbaren Resultaten bisher nicht geführt hat, soll dies nun gelingen, wenn man nahe der Siedehitze der Nitratlagg. arbeitet, insbesondere sollen hierbei vorzügliche Ausbeuten bei Anwendung von *Quecksilber* als Kathoden erhalten werden.

Kl. 12i. Nr. 174846 vom 3/11. 1904. [3/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 112416 vom 18/3. 1899; vgl. C. **1900**. II. 827.)

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Graphit.* Die Darst. von Kohlenstoff in der Form von Graphit nach dem Hauptpatent gelingt nun auch, wenn man an Stelle von Kohlenoxyd, bezw. Kohlensäure *Chlor*, *Brom*, *Jod*, *Stickstoff*, *Phosphor*, *Arsen*, *Halogenwasserstoff*, *Schwefelwasserstoff*, *Ammoniak*, *Phosphorwasserstoff*, *Arsenwasserstoff*, *organische Halogen-*, *Schwefel-* oder *Stickstoffverbindungen* oder reduzierbare *Verbb.* der *Alkalien*, *Erdalkalien* und *Erden* auf die Metallcarbide bei ausreichend hohen Temperaturen einwirken läßt.

Kl. 12i. Nr. 174848 vom 25/6. 1905. [8/9. 1906].

Kubierschky, Braunschweig, *Verfahren zur Entfernung des Chlors aus Rohbrom.* Rohbrom kann man auffassen als eine Lsg. von Chlor u. Brom; um daraus chlorfreies Brom zu gewinnen, läßt man nun dem in einem Rieselturm herabfließenden *Rohbrom* h. Bromdampf entgegenströmen, wobei das Chlor im Gegenstrom durch Bromdampf ausgetrieben wird. Sollte das in den oberen Teil des Rieselturmes gelangende Chlorbromdampfgemisch durch das hinzutretende Rohbrom nicht genügend abgekühlt werden u. deshalb das Chlor mit einem zu hohen Bromgehalt dem System entweichen, so hat man im oberen Teil des Rieselturmes, bezw. über dem Rieselturm durch eine geeignete Kühlvorrichtung zeitweise für eine zusätzliche Kühlung des Chlorbromdampfgemisches zu sorgen. Das sich dabei bildende Chlorbromkondensat fließt dann mit dem Rohbrom wieder in den Rieselturm herab. Das bei der beschriebenen Raffinierung entstehende bromhaltige Chlor kann zur Freimachung weiterer Brommengen verwendet werden u. vermindert so die Kosten für die Chlordarstellung.

Kl. 12i. Nr. 175086 vom 1/5. 1904. [8/9. 1906].

Kunheim & Co., Rheinau, Chemische Fabrik, Rheinau b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Alkalinitrit.* Das bekannte Verf. der Reduktion von Nitraten zu Nitriten durch Kupfer in der Wärme wird nun wesentlich dadurch verbessert, daß die Reduktion des Nitrats durch *elektrolytisch gewonnenes Kupfer*

Ludwig Clamor Marquart, Beuel a. Rh., *Bogenli aktinischen Lichtes.* Die zersetzende Wrkg. des elektris silbers kann wesentlich (bis auf das Fünffache) gestei Herst. der *Bogenlichtkohle* verwendeten Kohle $^1/_2$ % eine stehend aus gleichen Gewichtsteilen *Yttriumnitrat* u. B

Kl. 21f. Nr. 176420 vom 7/8. 1902. [
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Bogenlichtelektroden aus einer Sauerstoffverbindung des Magnesia, Kalk, Ton oder dergleichen.* Man hat bereit Zusammenschmelzen von Eisenoxyd mit Magnesia, Kalk, Bogenlichtelektroden von größerer Leuchtkraft werden *Magneteisen*, Fe_3O_4, mit den genannten Zusätzen in Pulv von Bindemitteln formt, trocknet und brennt.

Kl. 21f. Nr. 176436 vom 29/8. 1905. [1
Jean Michel Canello, Paris, *Verfahren zur Herst elektrische Glühlampen.* Zur Herst. dieser *Osmiumleuchtfä* fäden mit einer Lsg. seltener Erden, der man eine g Tonerdesalz zugefügt hat. Die Fäden werden sodann auf ihnen ein Nd. von Osmium dadurch erzeugt, daß u. *Osmiumsäure* zusammen in einem geschlossenen Rohr Faden Osmium niederschlägt, das nach dem Verbrauch vorhandene Osmiumsäure zu *Osmiumsesquioxyd* reduziert Erhitzen in reduzierender Atmosphäre gleichfalls zu Osm zeugte Faden wird dann gemäß dem Verf. des Pat. 170 und die dabei auf den Fäden entstandenen niederen Oxy werden dann noch in einem reduzierenden Gas in Ggw. dann in die Lampen eingebracht, in denen das Vakuum

Kl. 21f. Nr. 176447 vom 24/10. 1903. [1
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *elektrode mit Umhüllung.* Die ein sehr helles Bogenlich enthaltenden Lichtbogenkohlen bröckeln leicht durch w folgende Oxydation ab, was nun dadurch vermieden wer einer die Luft abhaltenden Umhüllung versieht. Diese H gefertigt sein, der selbst oder dessen Oxyd hitzebeständig z. B. *Kupfer*, das am besten auf der Elektrode galvanis

Kl. 22e. Nr. 175034 vom 30/1. 1906. [13
(Zus.-Pat. zu Nr. 172118 vom 29/7. 1905; v
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Hö *Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe.* A genannten halogenwasserstoffsauren Salze der *Alkylchinoli niumbasen* lassen sich nun zur Darst. der blauen Farbsto Salze, wie die sulfosauren Salze, die Sulfate, Nitrate, Acet Basen anwenden.

Kl. 22e. Nr. 175423 vom 7/3. 1905. [14/
Arnold Rahtjen, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung anilid.* Die bisher nicht mögliche quantitative Überfüh

in *Indigo* gelingt nun, wenn man auf *α*-Isatinanilid in passender, neutraler oder schwach alkal. Lsg. oder Suspension Schwefelwasserstoff einwirken läßt, und zwar entweder in der Wärme, so daß sofortige Abscheidung des Indigos erfolgt, oder bei niederer Temperatur, worauf man die erhaltenen Zwischenprodd. (*α*-Thioisatin oder Reduktionsprodd. desselben) durch Erhitzen, wenn erforderlich, unter weiteren Einleiten von Schwefelwasserstoff, oder durch Oxydationsmittel oder durch SS. oder durch Alkalien oder durch Behandlung mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln in Ggw. von Alkalien oder SS. in Indigo überführt.

Kl. 22g. Nr. 175402 vom 13/5. 1905. [7/9. 1906].

G. Parrot, Levallois-Perret bei Paris, *Verfahren zur Herstellung von Ölfarben oder Pasten aus Zinkoxyd oder anderen Farbenpigmenten.* Gut haltbare Ölfarben von guter Traktabilität werden nun dadurch erhalten, daß man oxydiertes Leinöl mit Wasser und Metalloxyd zur Emulsion bringt; als oxydiertes Leinöl wird dabei ein Prod. verwendet, das aus gewöhnlichem Leinöl durch 50—60-stündige Behandlung mit Luft bei einer Temperatur von etwa 75° erhalten ist. Vorteilhaft verfährt man dabei so, daß man dem wie vorstehend oxydierten Öle im Mischapp. allmählich pro 13—15 kg Öl etwa 74—75 kg Zinkweiß beigibt, das vorher mit 10—12 kg W. vermischt ist.

Kl. 23a. Nr. 174471 vom 6/9. 1905. [12/9. 1906].

Standard oil company, Whiting, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von mittels Oxystearinsäure gehärteten Paraffinkerzen.* Durch bloßes Vermischen mit *Oxystearinsäure* gehärtetes *Paraffin* zeigt den Übelstand, daß sich ersteres vom Paraffin schichtenweise absondert, infolgedessen die daraus hergestellten Kerzen dem erweichenden Einfluß der Wärme in ihren verschiedenen Teilen sehr ungleich widerstehen. Um dies zu verhindern, wird die Oxystearinsäure nunmehr dem Paraffin in Form einer Lsg. (in *Stearinsäure*, *Benzoesäure*, *Cerotinsäure*, *Palmitinsäure*, rohem *Talg*, *Elain* etc.) zugesetzt, bezw. mit demselben zusammengeschmolzen.

Kl. 30h. Nr. 174190 vom 12/7. 1904. [13/9. 1906].

Walter Heinrici, Halle a. S., *Verfahren zum Haltbarmachen verdünnter wässriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd.* An Stelle der bisherigen konservierenden Zusätze erhalten die verd. wss. Lsgg. von Wasserstoffsuperoxyd nunmehr zwecks Haltbarmachung einen Zusatz von geringen Mengen neutral reagierender Stoffe aus der Klasse der *Acylamide*, *Acylimide*, der *Acylderivate der aromatischen Basen* und der *Acylharnstoffe*. Als solche sind zu nennen *Acetamid*, *Benzamid*; *Succinimid*, *Phtalimid*; *Acetylxylidid*, *Acetanilid*, *Acetphenetidin* (Phenacetin), *Laktylphenetidin* (Laktophenin), *Thymacetin*, *Toluolsulphenetidid*; *Phenylharnstoff*, *Methyluracil*. Nach den in der Patentschrift gegebenen Analysen konservierten diese Zusätze beispielsweise viel besser als Thymol, *β*-Naphtol, Menthol, Chininsulfat, Glycerin.

Kl. 80b. Nr. 174123 vom 8/4. 1905. [28/7. 1906].

Etienne Lainé, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Magnesia, Chlormagnesiumlösung, Zellulose und Harz.* Um witterungsbeständige Gegenstände aus *Sorelzement* herzustellen, wird nun die in bekannter Weise gefällte und geglühte *Magnesia* mit einer Fl. gemischt, die aus etwa 3 Vol. *Magnesiumchlorid* und etwa 1 Vol. *Alkohol* besteht, welch letzterer mit *Zellulose* versetzt und *Elemi*, *Sandarak*, *Harz von Pinus laryx* oder ein anderes geeignetes Harz gelöst enthält.

Schluß der Redaktion: den 10. September 1906.

der Erleichterung der Rk. durch Flüssigerhaltung der Sch
Einfluſs auf den Gang der Rk. Trägt man nämlich in
schmelze elektrolytisch gefälltes Kupfer ein, so verl
wiegend Kupferoxydulbildung stattfände, die Rk. erfo
und ist nicht bis zu Ende durchführbar, weil die Sc
wird. Gibt man aber der Salpeterschmelze einen
findet ohne jede Feuererscheinung eine glatte Rk. st
stand enthält nur Kupferoxyd, welches mit sehr h
lytisch reduziert werden kann. Das so gewonnene
unverändert brauchbar. Für diese Regeneration ist es
von vornherein elektrolytisch gewonnenes Kupfer verw
seiner feinsten Zerteilung am reaktionsfähigsten ist, un
welches wiederum für die Elektrolyse geeignet ist. Fü
ist also sowohl aus wirtschaftlichen als aus technisch
des durch Elektrolyse ausgeschiedenen Kupfers erford

Kl. 12o. Nr. 173240 vom 11/2. 1905.

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren z
Säureestern aus Santelöl.* Es wurde gefunden, daſs
teiligen Wrkgg. nehmen kann, wenn man es in die
schen, aromatischen SS., wie Benzoesäure, Salicyl
Kohlensäure überführt. Diese Ester haben im reinen
Acetylverb. nur einen schwach öligen, nicht kratzende
keine Reizwkrg. auf die inneren Organe. Dieser Unte
auf der schwereren Spaltbarkeit der höher molekularen
und Magensaft nicht angegriffen werden, während den
Darst. der Ester geschieht nach den bekannten Acy
durch Einw. der Säureanhydride, der Chloride oder
santalol, aus Santelöl durch Einw. von Benzoesäures
(in Ggw. von Pyridin), hat Kp_{15}. 236—238° u. D^{15}. 1,
Santalol durch Erhitzen mit Salol und wenig Ätznatro
20 mm Druck bei 250—260° unter teilweiser Zers. –
Santelöl durch Einw. von Chlorkohlensäureester in
Kp_{25}. 180—185°, D^{15}. 1,010.

Kl. 12e. Nr. 173521 vom 12/6. 1904.

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., u. **Adolf Wulte**
zur Herstellung von Bleiacetat aus Blei, *Essigsäure*
durch gekennzeichnet, daſs während der Behandlung de
die Bleimasse in Essigsäure untergetaucht ist. Bei A
schrift ausführlich beschriebenen App. beginnt die
verteilten Bleies in der Essigsäure sofort nach dem Ei
bei einer Charge von etwa 30000 kg Blei und etw
verdünnt auf 8,8 cbm, nahezu 3700 kg *Bleizucker* in 3

Kl. 12p. Nr. 173241 vom 13/5. 1905

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., I
stellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. Zur Darst.
werden nunmehr 5-Dialkyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimid
dierend wirkenden SS. behandelt, bis nicht nur die In
Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist. Die Rk. verl

X. 2.

[redacted]

imidin bildet, das dann bei weiterer Einw. der SS. in die Dialkylbarbitursäure übergeht. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *5-Diäthyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin* (durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°); von *Dipropylbarbitursäure* aus *5-Dipropyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin* (durch Erhitzen mit 40%ig. Schwefelsäure am Rückflußkühler) und von *Dimethylbarbitursäure* aus *5-Dimethyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin* (durch Erhitzen mit 70%ig. Essigsäure auf 150°).

Kl. 12p. Nr. 173775 vom 20/2. 1904. [23/7. 1906].

F. W. Semmler, Greifswald, *Verfahren zur Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon.* Das Verf. bezieht sich auf die Darst. einer neuen Base, die hauptsächlich als Ausgangsmaterial zur Darst. medizinischer Präparate Verwendung finden soll. Versuche haben ergeben, daß sich aus dem *Pulegonhydroxylamin*, ($C_{10}H_{19}NO_2$), dem Anlagerungsprod. von Pulegon und Hydroxylamin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° Wasser abspalten läßt unter Verkuppelung der NH-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom.

Das *α-Anhydropulegonhydroxylamin*, $C_{10}H_{17}NO$, Kp_8. 91°, lagert sehr leicht vier Wasserstoffatome an. Die hierbei entstehende Tetrahydrobase $C_{10}H_{21}ON$ gibt in Benzollsg. mit äquimolekularen Mengen Phenylsenföl einen charakteristischen Thioharnstoff, $C_{17}H_{26}ON_2S$, der eine kristallinische M. bildet; F. 132°; erhitzt man etwas über 132°, so findet Gasentw. statt und der Körper schm. jetzt erst bei ungefähr 170°. Äquimolekulare Mengen der *α*-Anhydrobase, $C_{10}H_{17}ON$, u. Benzaldehyd ergeben in äth. Lsg. unter guter Kühlung in eine Natriumalkoholatlsg. gegossen unter Wasseraustritt *Monobenzyliden-α-anhydropulegonhydroxylamin*, $C_6H_5CH:C_{10}H_{15}ON$. Es bildet Nadeln (aus Ä.); F. 105—106°. Pikrat, $C_{22}H_{24}O_8N_4$, F. 125—126°.

Kl. 21b. Nr. 174675 vom 11/5. 1904. [7/9. 1906].

Carl Luckow, Köln, *Verfahren zur Regenerierung elektrischer Sammler, die infolge von Verunreinigung (Sulfatation) oder Schrumpfung der wirksamen Masse oder aus anderen Gründen Kapazitätsschwund zeigen.* Die Regenerierung geschieht unter Benutzung des Verf. nach Patent 105143 (vgl. C. **1900**. I. 77) in der Weise, daß die kranken Elektroden der Elektrolyse in einem verd. wss. Elektrolyten unterworfen werden, welcher nicht mehr als etwa 3% feste, auf wasserfreie, neutrale Salze bezogene, zur Formierung geeignete Elektrolytsubstanz enthält.

Kl. 21b. Nr. 174676 vom 7/1. 1903. [10/9. 1906].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park (County of Essex, V. St. A.), *Elektrischer Sammler mit alkalischem Elektrolyten, dessen negative Polelektrode ein in dem Elektrolyten unlösliches, hochoxydierbares Metall als wirksame Masse aufweist.* Um eine möglichst konstante, hohe Klemmenspannung des Sammlers während des ganzen Entladungsprozesses und eine leichte Reduktion des wirksamen Materials bei der Ladung zu erzielen, wird der wirksamen M. der negativen Polelektrode *Quecksilber*, eventuell in Mischung mit anderen leicht reduzierbaren Metallen, wie z. B. *Kupfer*, oder bezw. und *Silber* zugesetzt. Um den metallischen Zustand des Quecksilbers und sontiger Zusatzmetalle der negativen Elektrode während aller im Sammler vorkommender Vorgänge zu sichern und dadurch die B. etwaiger l. Verbb. zu verhindern, ist die Kapazität der aus einem im Elektrolyten unl. Material, wie z. B. eine *Nickelhydroxyd*verb. von hoher Oxydationsstufe bestehenden positiven Polelektrode für Sauerstoff so zu bemessen, daß bei der Entladung nur die wirksame M. der negativen Polelektrode, nicht aber die zugesetzten, leicht reduzierbaren Metalle oxydiert werden.

gechlorter aromatischer —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/7. 1905.

12 p. M. 27527. **Pyrimidinderivate**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 158591. Fa. E. Merck, Darmstadt. 19/10. 1904.

12 p. N. 7764. **1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon**, Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparats aus —. Dr. Giulio Nardelli und Dr. Vincenzo Paolini, Rom. 30/3. 1905.

12 p. T. 10715. **Carboxalkyldialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung von Körpern, die ihrer Zusammensetzung nach — entsprechen; Zus. z. Anm. T. 10008. Dr. Wilhelm Traube, Berlin. 9/10. 1905.

21 f. L. 21515. **Glühkörper**, Verfahren zur Herstellung von — aus Wolfram oder aus Molybdänmetall für elektrische Lampen. Johann Lux, Wien. 11/9. 1905.

22 a. A. 12699. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 30/12. 1905.

22 d. C. 14326. **Sulfinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung gelber —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 5/2. 1906.

23 a. K. 31928. **Kienöl**, Verfahren zur Reinigung von —; Zus. z. Pat. 170543. Carl Kase, Berlin. 24/4. 1906.

29 b. F. 20895. **Fasern**, Verfahren zur Gewinnung spinnbarer — aus Schilf oder Binsen mittels alkalischer Lauge. Dr. Fritz Fuchs, Bad Landeck i. Schl. 29/6. 1905.

30 h. B. 41582. **Teerprodukte**, Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger — aus Getreidekörnern. Dr. Alfred Beddies, Berlin. 1/12. 1905.

30 i. P. 18294. **Luftreiniger**, bestehend aus einem Gemisch von Naphtalin, Kampfer o. dgl., einem Riechstoff und eventuell einem zweiten flüchtigen Desinfektionsmittel. Willoughby Hamilton Power, London. 15/3. 1906.

53 c. M. 25811. **Konservieren**, Verfahren zum —

59 k. K. 31804. Gewinnung v rich August 1906.

12 o. St. 9474. von Sulfoace Dr. Otto Stil

12 o. T. 10642. dichlorid, Ver Azetylen u. A bone Tompki

12 q. S. 23962. Kc und Formalde von —. Dr. Berlin. 19/6.

21 f. L. 20919. Co., Berlin.

21 f. S. 22554. lung von — hochschmelzer Wolfram, M Berlin. 2/4.

22 b. F. 18118. anthrachinone, Farbwerke v Höchst a. M.

22 f. V. 6162. Le lung von —. Dr. R. Lambr

80 b. Sch. 2478 Härten von — mittels Kohle Gase. Erich nover. 6/12.

80 b. Sch. 24738 Härten von ka säure oder Schwanenberg

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „B chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12,

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 1

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN S. 42**, Gitschinerstr. 44.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

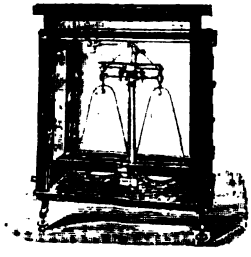
R. Friedländer &

In unserem V

Das genetische

VOI

104 S. gross-8,



Paul B

Hamburg,

Mechanische

gegründet 1

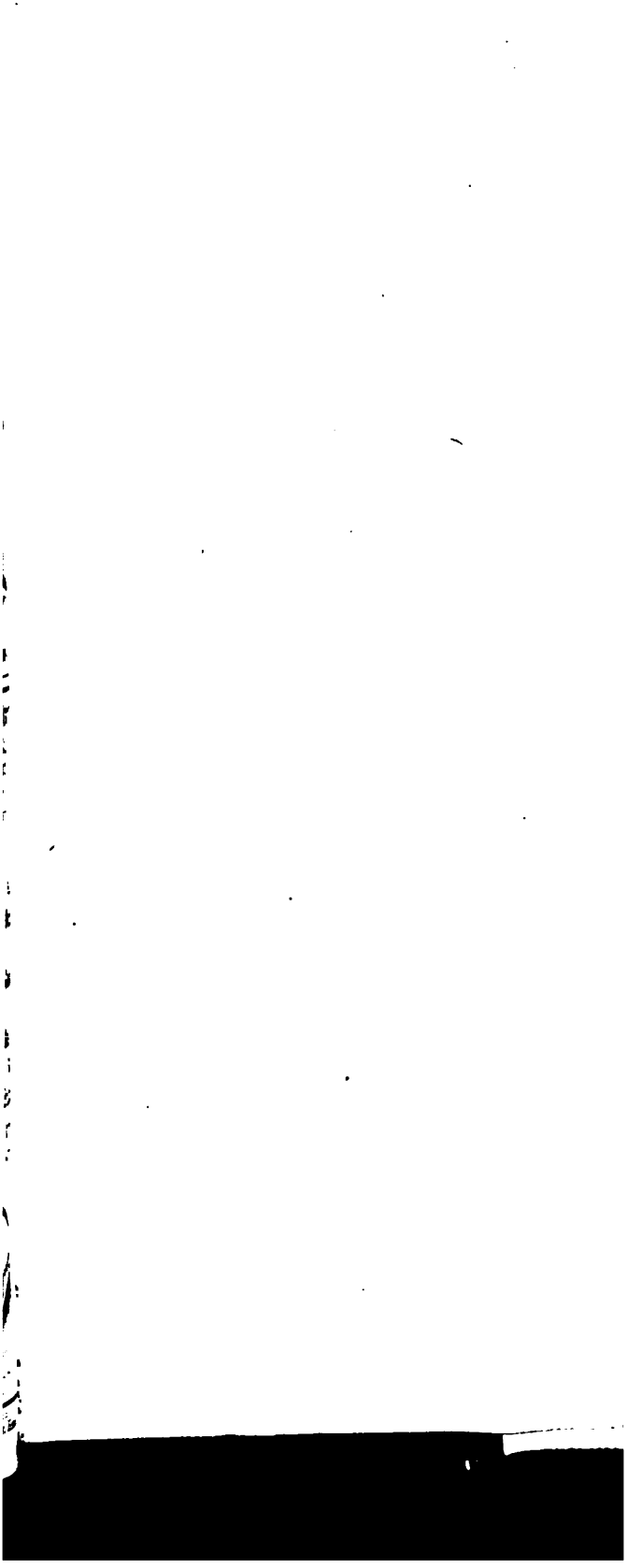
Ältestes Konstruktionsbureau für ku seine Originalkonstruktionen in phy Waagen in vorzüglicher Ausführu

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickte

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.

Grand Prix. **Weltausstellung St. Louis 1904:**

Preislisten in drei Sprachen



PERIODICA